

# Quantitative Untersuchungen der Zusammensetzung von kubischen III/V-Verbindungshalbleitern mittels HAADF-STEM



DISSERTATION  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Rafael Fritz**  
geboren in Mainz

Marburg, 2013

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität  
als Dissertation angenommen am 03.06.2014

Referentin: Prof. Dr. Kerstin Volz

Korreferent: Prof. Dr. Heinz Jänsch

Tag der mündlichen Prüfung: 09.07.2014

Hochschulkennziffer 1180

*Die Neigung der Menschen,  
kleine Dinge für wichtig zu halten,  
hat sehr viel Großes hervorgebracht.*

Georg Christoph Lichtenberg (1742-99)  
Erster deutscher Professor für Experimentalphysik





# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xi
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Kubische III/V-Halbleitermaterialien . . . . .	5
2.1.1 Typische Anwendungen . . . . .	9
2.1.2 Herstellungsverfahren . . . . .	10
2.2 Theoretische Beschreibung der Beugung und Streuung von Elektronen . . . .	12
2.2.1 Kinematische Beschreibung elastischer, kohärenter Streuung: Beugung	13
2.2.2 Dynamische Beschreibung der Wellenfunktion . . . . .	16
2.2.3 Berechnung des verwendeten Streupotentials . . . . .	20
2.3 Strukturelle Abweichungen von der Gitterperiodizität . . . . .	20
2.3.1 TDS aus thermischer Bewegung der Atome in <i>Frozen Phonons</i> . . . .	21
2.3.2 Streuung aus statischen Strukturänderungen: Huang-Streuung und <i>De-Channelling</i> . . . . .	23
2.4 Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	25
2.4.1 Aufbau von TEM und STEM . . . . .	28
2.4.2 Aufbau und Funktionsweise des ADF-Detektors . . . . .	34
<b>3 Methodik</b>	<b>39</b>
3.1 Quantifizierung von Z-Kontrast auf absoluter Skala . . . . .	39
3.2 Methoden der Simulation . . . . .	42
3.2.1 Relaxation der Atompositionen . . . . .	43
3.2.2 Berechnung der Streuung durch Blochwellen . . . . .	45
3.2.3 Der Multislice-Algorithmus für MS-AP- und MS-FP-Simulationen . .	46
3.3 Charakterisierung des ADF-Detektors . . . . .	48
3.3.1 Experimentelle Vorgehensweise zum Detektorscan . . . . .	50
3.3.2 Auswertung des Detektorscans . . . . .	52
3.4 Konventionelle Bestimmung der Probendicke mittels CBED . . . . .	59

<b>4</b>	<b>Simulationsparameter und ihr Einfluss auf die Ergebnisse</b>	<b>61</b>
4.1	Simulation der transmittierten Wellenfunktion . . . . .	62
4.2	Ungewichtete ADF-Intensität abhängig von Streuwinkel und Probendicke . .	68
4.3	Einfluss von Form und Sensitivität des Detektors auf die ADF-Intensität . . .	72
4.4	Phononen-Konfigurations-Zahl und Konvergenz des Ergebnisses . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Statische Atomverschiebungen und ihre Wirkung in der HAADF-STEM</b>	<b>81</b>
5.1	Größenordnung und Häufigkeit von SDs in verschiedenen Materialien . . . . .	81
5.2	Huang-Streuung und die Winkelabhängigkeit des ADF-Kontrasts . . . . .	85
5.2.1	Materialien mit durchschnittlich höherer Kernladungszahl . . . . .	86
5.2.2	Materialien mit durchschnittlich niedrigerer Kernladungszahl . . . . .	87
5.3	Huang-Streuung und die Probendickenabhängigkeit des ADF-Kontrasts . . .	90
5.3.1	Materialien mit durchschnittlich höherer Kernladungszahl . . . . .	90
5.3.2	Materialien mit verdünntem B-Anteil . . . . .	93
5.3.3	Materialien mit verdünntem N-Anteil . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Quantifizierung der Probendicke als Basis zuverlässiger Konzentrations-</b>	
	<b>Bestimmungen</b>	<b>99</b>
6.1	Potentieller Effekt der Detektor-Inhomogenität . . . . .	99
6.2	Probendicke aus HAADF-STEM und CBED an einer GaAs FIB-Lamelle . . .	102
6.3	Probendicke aus HAADF-STEM und Simulationen für das JEM2200FS . . .	104
<b>7</b>	<b>Quantifizierung von Konzentrationsverteilungen</b>	<b>109</b>
7.1	Bi-Konzentration in $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ . . . . .	109
7.1.1	Einfluss der Intensitäts-Mittelung . . . . .	110
7.1.2	Verwendung des oberen ADF-Detektors . . . . .	114
7.1.3	Abbildung mit dem unteren ADF-Detektor . . . . .	117
7.2	B-Konzentration in $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ . . . . .	119
7.3	N-Konzentration in $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ . . . . .	122
7.4	Fazit der Konzentrationsbestimmungen . . . . .	125
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>133</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>
	<b>Anhang</b>	<b>145</b>
A.1	Präparation elektronentransparenter Proben . . . . .	145
A.2	Anmerkungen und Parameter zu den durchgeführten Simulationen . . . . .	148
A.2.1	STEMsim in der HPC-Umgebung von MaRC und MaRC2 . . . . .	149
A.2.2	Zugrunde liegende Material-Parameter zur Simulation . . . . .	151

A.3	Quellcode wichtiger Skripte . . . . .	153
A.3.1	Berechnung der relativistischen Elektronen-Wellenlänge . . . . .	153
A.3.2	Berechnung der Elektronen-Wellenlänge mit Faustregel . . . . .	153
A.3.3	Quantifizierung der SDs . . . . .	154
A.3.4	Nachträgliche Gewichtung der simulierten Streuung mit individueller Sensitivität . . . . .	156



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Zinkblendestruktur. . . . .	6
2.2	Tetragonale Verzerrung. . . . .	8
2.3	Konzepte von VCA und SDs. . . . .	9
2.4	Diagramm von $E_{gap}$ und Gitterkonstante der III/V-er. . . . .	10
2.5	Zerlegung und Einbau bei MOVPE und Wachstumsbereiche. . . . .	11
2.6	Elektronen-Streuung am Atom. . . . .	13
2.7	Kristallines Beugungsbild durch Ewaldkonstruktion. . . . .	14
2.8	Konzept der Blochwellen-Propagation. . . . .	17
2.9	Konzept des Multislice-Verfahrens. . . . .	19
2.10	Schemata zu <i>Frozen Lattice</i> und <i>Frozen Phonon</i> . . . . .	22
2.11	Einfluss von TDS auf Verteilung der Streuintensität. . . . .	22
2.12	Schema zur <i>Channelling</i> -Theorie. . . . .	24
2.13	Chromatische und Sphärische Aberration. . . . .	26
2.14	Moderne TEMs. . . . .	29
2.15	Aufbau konventioneller TEMs. . . . .	30
2.16	Abbildungs-Modi der konventionellen TEM. . . . .	31
2.17	Schematischer Aufbau des JEM2200FS. . . . .	32
2.18	Übersicht zu Abbildungsmodi im STEM. . . . .	33
2.19	ADF-Detektoren. . . . .	34
2.20	Emission und Transmission von Szintillator und Lichtleiter, DQE eines PMT. . . . .	36
3.1	ADF-Detektorscans aus der Literatur. . . . .	48
3.2	Messung des ADF-Detektor-Innenwinkels. . . . .	50
3.3	ADF-Detektorscans des verwendeten JEM2200FS. . . . .	51
3.4	Maximaler Akzeptanzwinkel der Objektivlinse. . . . .	53
3.5	Bestimmte Strahlintensitäten nach Schwellenhöhe. . . . .	53
3.6	Relative bestimmte Strahlintensität nach verwendeter Detektorgröße. . . . .	54
3.7	Auswertung des oberen ADF-Detektors. . . . .	56
3.8	Auswertung des unteren ADF-Detektors. . . . .	57
3.9	Auswertung des oberen ADF-Detektors in anderer Auflösung. . . . .	58
3.10	Verfahren zur Dickenbestimmung mittels CBED. . . . .	59
4.1	Ergebnisvergleich MS-AP vs. MS-FP. . . . .	62
4.2	Simulierte Intensitätsverteilungen des STEM-Strahls. . . . .	63

4.3	Projiziertes Potential eines 100 nm dicken GaAs-Kristalls. . . . .	64
4.4	Simulierte Austrittswellenfunktion für verschiedene Kistalldicken. . . . .	66
4.5	Simuliertes GaAs-Beugungsbild unter konvergenter Beleuchtung. . . . .	67
4.6	Winkelabhängige Intensität von GaAs und GaP. . . . .	69
4.7	Simulierte GaAs-Einheitszelle. . . . .	70
4.8	Verschiedene Dicken simulierter GaAs-Einheitszellen im Vergleich. . . . .	70
4.9	Simulierte C-T-Matrix von GaP mit eingebautem As. . . . .	71
4.10	Fehlerbetrachtung der Innen- und Außenwinkel des unteren ADF-Detektors. .	72
4.11	Fehlerbetrachtung der Innen- und Außenwinkel des oberen ADF-Detektors. .	74
4.12	Fehlerbetrachtung der Innen- und Außenwinkel des oberen ADF-Detektors. .	75
4.13	Fehlerbetrachtung der Innen- und Außenwinkel des unteren ADF-Detektors. .	77
4.14	Zur Konvergenz der simulierten Intensität. . . . .	78
5.1	Größenverteilung von SDs in $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})$ und $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ . . . . .	82
5.2	Größenverteilung von SDs in $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{P}$ und $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ . . . . .	84
5.3	Größenverteilung von SDs in $\text{Ga}(\text{N}_x\text{P}_{1-x})$ und $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ . . . . .	85
5.4	Winkelabhängige Huangstreuung von Bi in GaAs und As in GaP. . . . .	87
5.5	Winkelabhängige Huangstreuung von B und N in GaP. . . . .	88
5.6	Winkelabhängige Huangstreuung von B und N in GaAs. . . . .	89
5.7	Dickenabhängige Kontrastkurven von As in GaP. . . . .	91
5.8	Dickenabhängige Kontrastkurven von Bi in GaAs. . . . .	92
5.9	Dickenabhängige Kontrastkurven von B in GaP. . . . .	94
5.10	Dickenabhängige Kontrastkurven von B in GaAs. . . . .	95
5.11	Dickenabhängige Kontrastkurven von N in GaP. . . . .	96
5.12	Dickenabhängige Kontrastkurven von N in GaAs. . . . .	97
6.1	Virtuelle Referenz-Detektoren. . . . .	100
6.2	Resultierende Probendicken durch Detektor-Inhomogenität. . . . .	101
6.3	Referenz zur Dickenbestimmung von GaAs. . . . .	103
6.4	Probendickenkarten nach verschiedenen Auswertungsverfahren. . . . .	105
6.5	Dickenbestimmung von GaAs mit dem JEM2200FS. . . . .	106
7.1	Intensitäts-Mittelung anhand von Bi-haltiger Schicht auf GaAs. . . . .	111
7.2	Bi-Konzentration und -Standardabweichung nach Mittelung. . . . .	112
7.3	Erste Schritte zur Evaluation einer Aufnahme der Probe #R1914. . . . .	114
7.4	Evaluation der Probe #R1914 in VCA und mit SDs auf oberem ADF-Detektor. .	115
7.5	Bi-Konzentrationsverlauf in der Probe #R1914 mittels oberem ADF-Detektor. .	116
7.6	Evaluation der #R1914 mit SDs auf dem unteren ADF-Detektor. . . . .	118
7.7	Bi-Konzentrationsverlauf der Probe #R1914 mittels unterem ADF-Detektor. .	119
7.8	Auswertung von B in der Probe #15556 mit dem unteren ADF-Detektor. . .	121
7.9	HAADF-Abbildungen der Probe #14331 auf beiden ADF-Detektoren. . . . .	122

7.10	Auswertung 0,7 %N-haltiger Ga(NAs)-QW-Schicht #2 der Probe #14331. . .	124
7.11	Auswertung 3,5 %N-haltiger Ga(NAs)-QW-Schicht #4 der Probe #14331. . .	125
A.1	Konventionelle Probenpräparation. . . . .	146
A.2	Gatan PIPS und Fishione Plasmacleaner. . . . .	147
A.3	Probenpräparation mittels FIB. . . . .	148





# Abkürzungsverzeichnis

Å	.....	Ångström, $10^{-10}$ m
$\alpha$	.....	Konvergenz-Halbwinkel des fokussierten Elektronenstrahls
$\lambda$	.....	Wellenlänge (der Elektronen)
$\mu\text{m}$	.....	Mikrometer, $10^{-6}$ m
(hkl)	.....	Bragg-Reflex im Beugungsbild kristalliner Proben
ADF	.....	Annular Dark Field
AP	.....	Absorptives Potential
As	.....	Arsen (Z=33)
B	.....	Bor (Z=5)
Bi	.....	Bismut (Z=83)
$C_c$	.....	Konstante der chromatischen Aberration
$C_s$	.....	Konstante der sphärischen Aberration
C	.....	Konzentration
c	.....	Lichtgeschwindigkeit
Ce	.....	Cer
CL	.....	Kameralänge
CMOS	.....	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CPU	.....	Central Processing Unit
DF	.....	Dark Field
E	.....	Energie
EELS	.....	electron energy loss spectroscopy
EFTEM	.....	energy filtered TEM
eV	.....	Elektronenvolt
FEG	.....	field emission gun
FEI	.....	FEI Company, Mikroskophersteller
FL	.....	Frozen Lattice
FP	.....	Frozen Phonon
GaAs	.....	Galliumarsenid
Ga	.....	Gallium (Z=31)
GaN	.....	Galliumnitrid
GaP	.....	Galliumphosphid
GB	.....	Gigabyte, $10^9$ Byte
GG	.....	Gleichgewicht
HAADF	.....	High Angle Annular Dark Field

HPC	High Performance Computing
HR	High Resolution
HRZ	Hochschul-Rechenzentrum
In	Indium (Z=49)
ISS	International Space Station
JEM	Jeol Electron Microscope
JEOL	Japan Electron Optics Ltd., Mikroskophersteller
LaB <sub>6</sub>	Lanthanhexaborid
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
Li	Lithium
MaRC	Marburger Rechencluster
MATLAB	kommerzielle Software von The MathWorks Inc. (MATrix LABoratory)
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MOVPE	Metal Organic Vapour Phase Epitaxy
MPI	Message Passing Interface
MQW	Multi Quantum Well
MS	Multislice
nm	Nanometer, $10^{-9}$ m
N	Stickstoff (Z=7)
PL	Photolumineszenz
pm	Pikometer, $10^{-12}$ m
PMT	Photomultiplier(tube)
P	Phosphor (Z=15)
PV	Photovoltaik
QW	Quantum Well
RT	Raumtemperatur
SD(s)	Static Displacement(s)
Si	Silizium (Z=14)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop(ie)
TDS	Thermisch diffuse Streuung
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
T	(Proben)Dicke
t	Zeit
VCA	Virtual Crystal Approximation
W	Wolfram
XRD	X-Ray Diffraction
YAG	Yttrium Aluminium Granat ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )
YAP	Yttrium Aluminium Perovskit ( $\text{YAlO}_3$ )
ZrO	Zirkoniumoxid
Z	Kernladungszahl

# Tabellenverzeichnis

5.1	Materialübersicht hier relevanter III/V-Verbindungshalbleiter. . . . .	81
5.2	Größe thermischer Verschiebungen binärer III/V-Verbindungshalbleiter. . . .	83
A.1	Debye-Parameter $B$ der III/V-Materialien bei 295 K. . . . .	152
A.2	Kovalente Radien und Elektronegativitäten. . . . .	153



# 1 Einleitung

Während der Promotion, deren wichtigste Ergebnisse in der vorliegenden Dissertationsschrift vorgestellt werden, sind modernste Halbleiterstrukturen zum Einsatz gekommen. Angefangen beim Laserpointer für Präsentationen, über das Internet zur Recherche in Fachjournalen, den Marburger Rechen-Cluster MaRC für die rechenintensiven Referenz-Simulationen und das Notebook zur Auswertung der Ergebnisse, bis hin zum Solarstrom aus Marburger Photovoltaik-Anlagen in der heimischen Steckdose: eine Vielzahl hoch entwickelter Halbleiter-Bauelemente sorgt heute im beruflichen, wie im alltäglichen Leben für ein hohes Maß an Arbeitserleichterung und Komfort. Dabei ist die erfolgreiche und kontinuierliche Verbesserung solcher Entwicklungen immens davon abhängig, die Materialeigenschaften möglichst exakt beobachten und beschreiben zu können, damit das Verständnis als Grundlage für neue Entwicklungen dienen kann.

Eine umfangreiche Charakterisierung der immer weiter verkleinerten Strukturen ist unabdingbar. Mobile Begleiter wie Smartphones, Navigationsgeräte und Notebooks hätten ihren Siegeszug ohne leistungsfähige Li-Ionen-Akkus so nicht geschafft und die Bundesregierung würde bis 2020 nicht 1 Million elektrisch betriebene Fahrzeuge in Deutschland anstreben [1]. Die adaptive Optik in Teleskopen benutzt als Referenz einen künstlichen Leitstern, erzeugt durch einen Laser mit 589 nm Wellenlänge zur Anregung der Na-D-Linie in der Atmosphäre. Der beim Hochschulrechenzentrum Marburg 2013 in Betrieb genommene Hochleistungs-Rechen-Cluster MaRC2 nutzt CPUs der 32 nm-Technologie, was aufgrund immer stärker werdender Tunnelströme einer der letzten Schritte der konventionellen CMOS-Miniaturisierung gewesen sein dürfte [2, 3]. Moderne Satelliten (aber nicht etwa die ISS) verwenden zur Deckung ihres Energiebedarfs oftmals hocheffiziente Mehrfach-Solarzellen auf Basis von GaAs [4], deren Einsatz sich auf der Erdoberfläche nur unter konzentriertem, direktem Sonnenlicht lohnt. Die einwandfreie und effiziente Funktionsweise aller dieser Bauteile hängt vom Verständnis der mikroskopischen Strukturen ab, was sich mit modernen Elektronenmikroskopen realisieren lässt.

Transmissions-Elektronen-Mikroskope (TEMs) bieten Einblick in solche Bauteile und ihre relevanten Strukturen, die wesentlich kleiner sein können als die Wellenlänge sichtbaren Lichts. Raster-TEMs (STEMs) erlauben mit heute erreichbaren Strahldurchmessern von weniger als 1 Å die Korrelation verschiedenster analytischer Signale zum Ursprungsort in der beobachteten Probe. Dabei ist natürlich eine hohe Strahlintensität genauso wie eine hohe Detektions-Effizienz von Vorteil. Beides wurde um 1970 erfolgreich umgesetzt und einzelne Atome konnten abgebildet werden [5]. Bei Verwendung eines ringförmigen Detektors im Bereich hoher Streuwinkel (*high angle annular dark field*, HAADF) kann mit zunehmender

Kernladungszahl  $Z$  der Atome im Material eine steigende Streuintensität beobachtet werden [6–8].

Die HAADF-Methode in STEMs eignet sich hervorragend zur Untersuchung komplexer Strukturen wie gemischter III/V-Verbindungshalbleiter und anderer Materialien für Solarzellen-Anwendungen, Li-Ionen-Batterien oder Transistoren [9–11]. Neben der heute gut realisierbaren atomaren Auflösung überzeugt vor allem die Vielzahl weiterer analytischer Methoden, die an einem STEM wie dem *JEM2200FS* zum Einsatz kommen können und es zu einem analytischen Elektronenmikroskop machen. Die Detektion des HAADF-Signals für quantitative Zwecke spielt seit einigen Jahren eine zunehmend größere Rolle. HAADF-Detektoren dienen nicht mehr nur zur einfachen Dunkelfeld-Abbildung von Strukturen als Vergleich mit dem Signal einer der anderen analytischen Methoden. Stattdessen geht die Entwicklung hin zur direkten quantitativen Interpretation der HAADF-Intensität [12–18].

Besonders die angestrebte Quantifizierung von Intensitäten aus TEM und STEM profitiert immens von den Entwicklungen auf dem Feld theoretischer Simulationen. Durch leistungsfähigere Hardware und effizienteren Programm-Code können diese immer besser zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse beitragen, sowie zur Vorhersage der Sichtbarkeit unterschiedlicher Effekte. Speziell die Ursache unerwarteter Beobachtungen kann nur in Simulationen leicht unabhängig von weiteren Effekten untersucht werden. So konnten die ersten dokumentierten Abweichungen von typischem  $Z$ -Kontrast an Versetzungen und Punktdefekten in Form von einzelnen B-Dotieratomen in Si beobachtet und durch Simulationen im Ansatz erklärt und verstanden werden [19–21]. Ebenso hilfreich wurden Simulationen zum Effekt von unterschiedlich großen Atomen in Mischkristallen wie (GaIn)As eingesetzt, sowie von verspannt gewachsenen Schichten, die in dünnen TEM-Proben relaxieren können und auch in HAADF-Aufnahmen einen zusätzlichen Kontrast verursachen [22, 23].

Erst durch unterstützende Simulationen können verschiedene Effekte qualitativ und quantitativ voneinander getrennt beurteilt und ihre Relevanz gegeneinander abgewogen werden.

In dieser Arbeit werden daher die Ergebnisse rechenzeitaufwendiger Simulationen als Grundlage für die quantitative Auswertung der HAADF-Intensität verschiedener Materialkompositionen dienen. Ternäre Verbindungshalbleiter auf Basis von GaAs und GaP werden modelliert und ihre Wechselwirkung mit den hochenergetisch beschleunigten Elektronen im STEM berechnet. Dabei werden sowohl Näherungen bei der Beschreibung der kristallinen Strukturen vorgenommen und diskutiert als auch bei der Abbildung und Detektion mit den relevanten Bauteilen im Mikroskop. Dazu wird in Kapitel 2 mit der Einführung der Struktur der III/V-Halbleiterkristalle und den Grundlagen zur Elektronenmikroskopie begonnen. Die Wechselwirkung der Probe mit den Elektronen des Strahls sowie die Rolle der kristallinen Struktur wird beschrieben. Informationen zur mikroskopischen Abbildung unter quantitativen Voraussetzungen und zu den Algorithmen der Simulationsmethoden liefert Kapitel 3. Die besondere Rolle des verwendeten Detektors zur Quantifizierung wird genauer beleuchtet.

Im Kapitel 4 werden die grundlegenden Parameter und ihr Einfluss besprochen, von der Form und Größe des Elektronenstrahls angefangen über seine Position auf der Probe und den Winkelbereich der Streuung bis hin zur Form und Effizienz des Detektors. Besonderes Augen-

---

merk fällt anschließend in Kapitel 5 auf die Wirkung unterschiedlich großer Kristallatome auf die atomare Struktur des Mischkristalls und der damit wechselwirkenden Elektronenstreuung in große Winkelbereiche. Der Einfluss auf die winkelabhängige Intensität und die dickenabhängigen Kontrastverläufe wird untersucht. Die exemplarische Quantifizierung der Probendicke bildet dann in Kapitel 6 die Basis für die quantitative Auswertung der chemischen Komposition der simulierten und experimentell abgebildeten ternären Materialien in Kapitel 7. Hierbei wird schrittweise die Vorgehensweise erläutert und verschiedene Effekte können diskutiert werden. In Kapitel 8 erfolgt ein Überblick der gesamten Arbeit und ihrer Ergebnisse, zusammen mit einem Ausblick auf die mögliche weitere Vorgehensweise und Entwicklung der Methode am JEM2200FS, ausgehend von den Erfahrungen dieser Arbeit, bevor im Anhang noch die Präparation von TEM-Proben vorgestellt und einige praktische Aspekte der Simulationen diskutiert werden.





## 2 Grundlagen

Zum besseren Verständnis der Arbeit ist es sinnvoll zunächst einige grundlegende Zusammenhänge zu diskutieren. So werden die Funktionsweisen und Methoden von Mikroskopen erläutert, in denen Elektronen zu einer stark vergrößerten Abbildung atomarer Strukturen verwendet werden können, wofür sie auf hohe Energien beschleunigt, durch magnetische Linsen geführt und durch eine dünne Probe transmittiert werden. Gleichzeitig verursachen sie unterschiedlichste sekundäre Signale, die einen mikroskopischen Einblick in Struktur und Zusammensetzung erlauben. Für detailliertere Informationen zu den Methoden sei die Lektüre von umfassenderer Fachliteratur empfohlen [24–27].

Im Detail besprochen werden die kubische Kristallstruktur der untersuchten III/V-Verbindungshalbleiter und die Beschreibung ihrer wichtigsten Wechselwirkungsprozesse mit hochenergetischen Elektronen in kinematischer und dynamischer Näherung. Der Aufbau und die Funktionsweise der Elektronenmikroskope, die durch gezielte Ausnutzung solcher Prozesse quantitative Informationen über die untersuchte Struktur liefern können, sollen ebenfalls vorgestellt werden. Insbesondere das Prinzip der verwendeten Ringdetektoren wird diskutiert, deren Effizienz maßgeblichen Einfluss auf die erfolgreiche Quantifizierung hat, sowie die wichtigsten Abweichungen der realen Strukturen von den idealen Kristallstrukturen. Auch Anwendungen und die Herstellung dieser Materialien sollen kurz beschrieben werden.

### 2.1 Kubische III/V-Halbleitermaterialien

Die in dieser Arbeit mittels Elektronenmikroskopie untersuchten Materialien sind technologisch relevante III/V-Halbleiter<sup>1</sup>, deren Beschreibung in der Festkörperphysik hier nun zumindest kurz wiederholt werden soll. Diese Materialien setzen sich aus Elementen der Hauptgruppen III (oder Gruppe 13: B, Al, Ga, In, Tl) und V (oder Gruppe 15: N, P, As, Sb, Bi) zusammen und liegen in erster Näherung als einkristalline Festkörper vor. Mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE<sup>2</sup> oder auch OMVPE) gelingt es bei richtiger Einstellung der dort relevanten Parameter (wie Temperatur und Verhältnisse verschiedener Partialdrücke) zielgerichtet einen nahezu defektfreien Kristall herzustellen, wofür Struktur

---

<sup>1</sup>Hier wird meist noch klassisch nach veralteter IUPAC-Konvention bezeichnet, also römische Bezifferung der chemischen Haupt- und Nebengruppen. Nach neuer Konvention werden alle Gruppen des Periodensystems mit arabischen Zahlen nummeriert, also Gruppe 1 bis Gruppe 18, siehe auch [28].

<sup>2</sup>Im Text dieser Arbeit werden stets die Abkürzungen verwendet, die in der Regel auf der englischsprachigen Bezeichnung der Methode basieren. Auf eine umständliche Übersetzung wird verzichtet. Im Abkürzungsverzeichnis können die Bezeichnungen jederzeit nachgeschlagen werden.

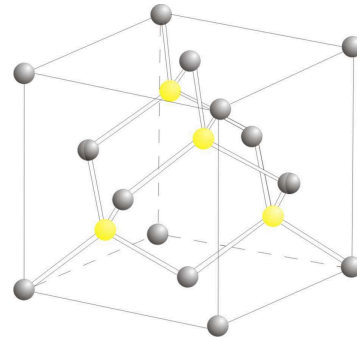
und Gitterkonstante des bewachsenen Substratmaterials durch *pseudomorphes* Wachstum übernommen werden (siehe Abschnitt 2.1.2).

In der mathematischen Formulierung eines Kristalls handelt es sich um identische Struktureinheiten, die sich in allen drei Raumdimensionen unendlich periodisch wiederholen. Durch beliebige Linearkombination der primitiven Gittervektoren  $\mathbf{a}_i$  lassen sich alle Gitterpunkte des Kristalls durch einen Translationsvektor  $\mathbf{R}$  erreichen, mit ganzen Zahlen  $n_i$ :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

Die von den primitiven Gittervektoren aufgespannte Zelle beinhaltet exakt einen Gitterpunkt. Es bietet sich aber an eine kubische Einheitszelle zu wählen. Für verschiedene Kristalle allgemein kubischer Symmetrie, wie beispielsweise Galliumarsenid (GaAs), Diamant (C) oder auch Kochsalz (NaCl), werden unterschiedliche Einheitszellen gewählt. Das kubisch flächenzentrierte fcc-Gitter bildet die Basis für die hier relevanten III/V-Halbleiter, welche in der sogenannten Zinkblende- oder auch Sphalerit-Struktur kristallisieren. Diese Struktur besteht aus zwei ineinanderliegenden fcc-Gittern, die um ein Viertel der Raumdiagonalen einer Einheitszelle versetzt sind, siehe Abbildung 2.1. Dabei ist jeweils eins der Untergitter durch Atome der Gruppe III bzw. Gruppe V besetzt.

**Abbildung 2.1:** Zinkblende-Struktur der kubischen III/V-Halbleiter [29]. Die zwei fcc-Gitter sind von jeweils einer Gruppe Atome besetzt und hier farblich unterschiedlich gekennzeichnet.



Mindestens genauso relevant wie das reale Gitter ist in einer Arbeit über TEM das reziproke Gitter. Seine Gitterpunkte befinden sich im so genannten reziproken Raum, dessen Basisvektoren aus denen des realen Gitters berechnet werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_1 &= 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{g}_2 &= 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{g}_3 &= 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Aus diesen Basisvektoren können wir analog zu den Translationsvektoren  $\mathbf{R}$ , welche die Gitterpunkte im Realraum definieren, die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{g}$  bilden, wodurch die Punkte des reziproken Raums definiert werden.

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3 \quad (2.3)$$

In der Tat steht nun in kubischen Kristallen die Ebene mit den Indizes hkl senkrecht zu dem reziproken Gittervektor mit den Indizes hkl. Dies ist jedoch nicht allgemein gültig. Ein Punkt (hkl) des reziproken Gitters, bzw. der dorthin zeigende reziproke Vektor, repräsentiert also eine Schar von Ebenen (hkl) im Realraum.

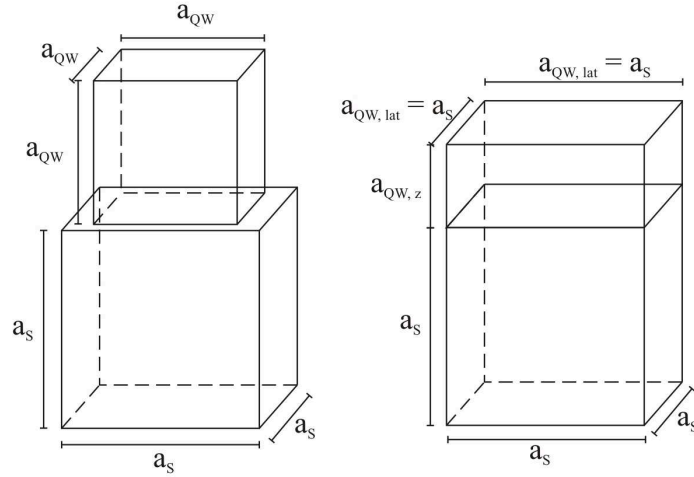
Da in kubischen Materialien alle Winkel zwischen den Gittervektoren  $90^\circ$  betragen, genügt zur vollständigen Charakterisierung der Einheitszelle ihre Größe, die durch die Gitterkonstante  $a$  gekennzeichnet ist, welche der Länge einer Würfelkante entspricht. Für alle binären, also zwei-komponentigen Materialien, die als Basis für die untersuchten gemischten Materialien dienen, finden sich die gängigen und in dieser Arbeit verwendeten Größen der kubischen Gitterkonstante und der thermisch verursachten Atombewegung im Anhang in Tabelle A.1. Eine Größe eines ternären Materials  $A(B_xC_{1-x})$  lässt sich in erster Näherung recht einfach entsprechend seines Mischungsverhältnisses berechnen, nach dem Gesetz von Vegard. Im Falle der Gitterkonstanten benötigt man nur diejenigen Werte der beiden binären Materialien AB und AC:

$$a_{A(B_xC_{1-x})} = x \cdot a_{AB} + (1 - x) \cdot a_{AC}. \quad (2.4)$$

Diese lineare Interpolation ist dabei nur als einfache Näherung für den tatsächlich vorliegenden Wert anzusehen. Bei der Berechnung der relaxierten Gitterkonstante hat sich diese Vorgehensweise als praktikabel erwiesen und wird daher auch für weitere Materialeigenschaften, wie Elastizitätskonstanten oder auch Debye-Waller-Faktoren, genutzt. Ein Beispiel für eine durch diesen Zusammenhang unzureichende Beschreibung ist die Größe der Energielücke von verdünnt N-haltigen III/V-Halbleitern, deren Abhängigkeit von der Komposition durch einen weiteren, den sogenannten *Bowling*-Parameter beschrieben werden muss.

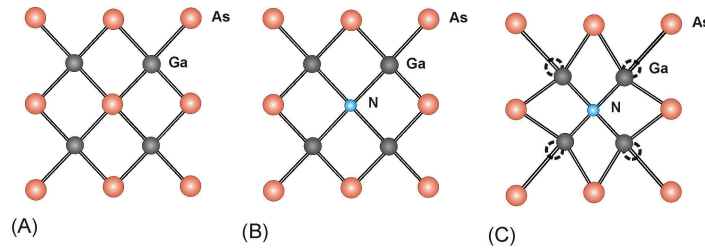
Aufgrund der Differenz der relaxierten Gitterkonstante  $a_{QW}$ , beispielsweise eines Ga(NAs)-Quantenfilms (engl. *quantum well*, QW), zur Gitterkonstante  $a_S$  eines Substrats wie GaAs, bedeutet *pseudomorphes* Wachstum in Wachstumsebene ein Anpassen an die größeren Gitterkonstanten des Substrats:  $a_{QW,lat} = a_S$ . So erfahren Materialien, deren relaxierte Gitterkonstante kleiner ist als die des Substrats, eine so genannte tensile Verspannung. Dies führt beispielsweise in Ga(NAs) zu einer verkleinerten Gitterkonstante in Wachstumsrichtung  $a_{QW,z}$  (schematisch dargestellt in Abbildung 2.2). Weitere Materialien, deren relaxierte Gitterkonstante kleiner ist als diejenige des bewachsenen Substrates, sind beispielsweise  $Ga(N_xP_{1-x})$  auf GaP,  $(B_xGa_{1-x})As$  auf GaAs oder  $(B_xGa_{1-x})P$  auf GaP. Die Verspannung eines Materials größerer Gitterkonstante, wie  $(Ga_{1-x}In_x)As$  oder  $Ga(Bi_xAs_{1-x})$  auf GaAs, würde man

als *kompresiv* bezeichnen. Beides fällt unter den übergeordneten Begriff der tetragonalen Verzerrung.



**Abbildung 2.2:** Tetragonale Verzerrung einer pseudomorph abgeschiedenen Einheitszelle auf einem Substrat größerer Gitterkonstante [29]. Ein Material mit der Gitterkonstante  $a_{QW}$  nimmt beim Wachstum lateral die Gitterkonstante des Substrats  $a_s$  an. Daraus resultiert eine neue Gitterkonstante in Wachstumsrichtung  $a_{QW, z}$ .

Die beschriebenen Änderungen unterschiedlicher Materialeigenschaften bei Vermischung von zwei oder mehr binären Materialien setzten die Annahme voraus, dass sich die Komposition gleichmäßig verteilt ändert. Darunter versteht man die Näherung eines virtuellen Kristalls (engl. *virtual crystal approximation*, VCA), in der einer Eigenschaft wie der Gitterkonstante einfach der globale Mittelwert des Materials zugeordnet wird. Auf atomarer Skala ist hingegen die einzelne Betrachtung der jeweiligen lokalen Umgebung und Unterscheidung der verschiedenen Bindungs-Längen und -Winkel zwischen unterschiedlichen Atomsorten im Kristall genauer. Dazu kann ein Modell nach Keating [30] verwendet werden, um die gesamte Bindungsenergie eines Kristallgitters zu minimieren, indem sämtliche Längen und Winkel der darin befindlichen atomaren Bindungen nacheinander systematisch variiert werden. Die genauere Beschreibung dieses Verfahrens soll in einem späteren Abschnitt (3.2.1) erfolgen, denn damit werden die statischen Atomverschiebungen (SDs, *static displacements*, Abbildung 2.3) in einem gemischten Kristall berechenbar und ihr Einfluss auf spezielle Bildgebungsverfahren in der TEM kann untersucht werden. Einige Verfahren, wie die in dieser Arbeit im Fokus stehende HAADF-Methode, reagieren mitunter äußerst sensitiv auf die Anwesenheit solcher SDs.



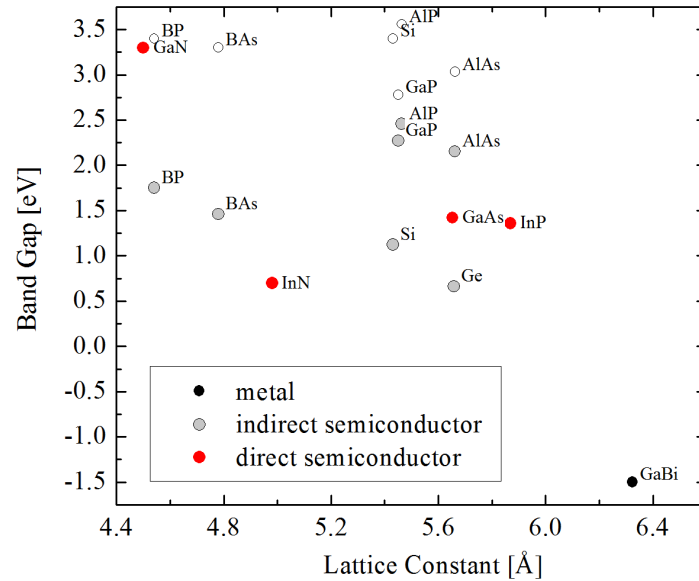
**Abbildung 2.3:** Veranschaulichung einer ungestörten Struktur (Situation A), der Näherung eines virtuellen Kristalls VCA (B) und der statischen Atomverschiebungen SDs in einem Gitter (C) [29].

### 2.1.1 Typische Anwendungen

Aus der Optoelektronik sind III/V-Halbleiter heute kaum mehr wegzudenken. In Form von Halbleiterlasern, Leuchtdioden und LEDs begegnen sie nicht mehr nur der Physikerin oder dem Physiker, sondern sind mittlerweile alltäglich geworden. Ohne sie gäbe es kein globales Datennetzwerk, wie wir es heute kennen und nutzen. Und bei einer Präsentation gäbe es keine Alternative zum klassischen Zeigestock. Gegenüber dem seit Jahrzehnten in der Elektronik etablierten Si haben Verbindungshalbleiter auf der Basis von zwei oder mehreren binären Materialien, wie GaAs oder GaP, den Vorteil der in Grenzen frei einstellbaren Gitterkonstante und vor allem der variablen Energielücke des gemischten Halbleitermaterials. Für das epitaktische Wachstum verschiedener Materialien aufeinander darf die Verspannung, also der Unterschied der Gitterkonstanten zueinander, nicht zu groß sein, wenn die Entstehung von Defekten vermieden werden soll. Diese können für die an einem p-n-Übergang erzeugten freien Elektronen und Löcher als nichtstrahlende Rekombinationszentren wirken und damit die Emission von Licht aus einer Leucht- oder Laserdiode, bzw. die Ladungsträgertrennung nach Absorption in einer Solarzelle erheblich beeinträchtigen.

In Abbildung 2.4 sind die relevanten III/V-Halbleiter mit ihrer kubischen Gitterkonstante und ihrer Energielücke zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum aufgetragen. Die Bereiche zwischen den binären Ausgangsmaterialien sind fast beliebig erreichbar durch die gezielte Einstellung der Materialkomposition. Am hochenergetischen Rand lässt sich durch InN und GaN beispielsweise eine Wellenlänge von 405 nm realisieren, wie sie in heute handelsüblichen *BluRay-Disc*-Playern eingesetzt wird. Die Wellenlängen um 1310 nm und 1550 nm hingegen sind für die langreichweitige Datenübertragung durch Glasfaser relevant. Handelsübliche rote Laserpointer, sowie die Laser in CD- und DVD-Laufwerken liegen mit ihrer Wellenlänge zwischen 600 nm und 800 nm. Die monolithische Integration von optoelektronisch relevanten III/V-Halbleitern in das in der Mikroelektronik etablierte Si ist ein Anwendungsfeld mit Zukunft und bedarf noch einiger Grundlagenforschung. Ein Übergang vom unpolaren Si auf polares Material kann mittels GaP gelingen, das nur eine geringe Gitterfehlانpassung gegenüber der Gitterkonstante von Si aufweist [33].

Wenn es nicht um die Emission, sondern um die Absorption von Photonen geht, ist eine einstellbare Energielücke gleichermaßen von Vorteil. Photovoltaische Solarzellen auf Basis



**Abbildung 2.4:** Zur Veranschaulichung der gemischten III/V-Halbleiternaterialien sind hier in einem Diagramm die binären Ausgangsmaterialien mit der Lage ihrer Gitterkonstante und ihrer Bandlückenenergie gezeigt. Für Halbleiter mit indirekter Bandlücke ist zusätzlich der Wert des größeren direkten Übergangs vom Valenz- in das Leitungsband gezeigt. Im Vergleich dazu sind auch die fundamentalen Elementhalbleiter Ge und Si dargestellt. Prinzipiell können durch Mischung verschiedener Materialien also nahezu beliebige Gitterkonstanten und Energielücken erreicht werden. Geplottete Werte nach [31, 32]

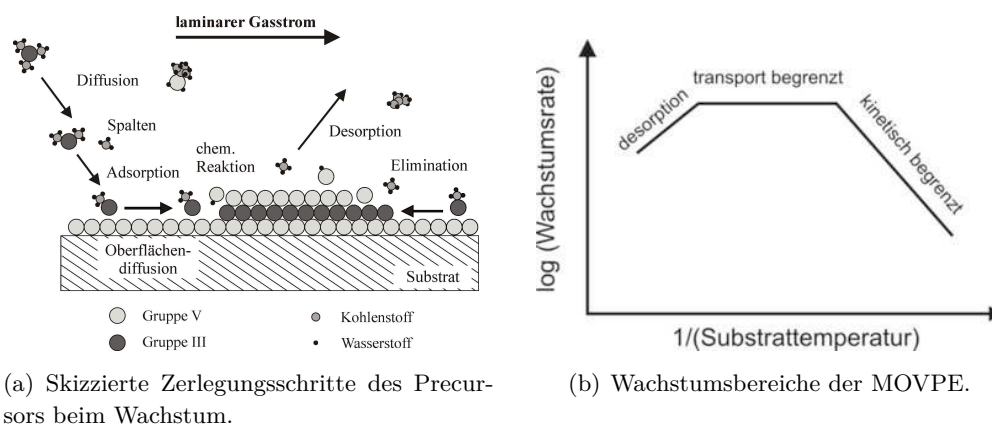
von monokristallinem, polykristallinem oder auch amorphem Si sind in großen Mengen verfügbar, weil ihr Grundrohstoff Si selbst auch sehr günstig ist. Die Energielücke von Si bei 1,14 eV begrenzt allerdings den nutzbaren Spektralanteil des Sonnenlichts. Äußerst effizient ist die Kombination von mehreren, in ihrer Energielücke unterschiedlichen Halbleiternaterialien zu einer *multijunction*-Solarzelle. Ausbeuten von über 40 % sind erreichbar, wenn sich die Komponenten in ihrer spektralen Absorption geschickt ergänzen [34]. Da diese Technologie jedoch vergleichsweise viel aufwendiger und teurer ist, kommt ein Einsatz dieser nur unter konzentriertem Sonnenlicht bzw. zur Stromversorgung von Satelliten in Betracht.

### 2.1.2 Herstellungsverfahren

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden fast ausschließlich mittels *Metallorganischer Gasphasenepitaxie* (MOVPE) gewachsen, also hergestellt. Da diese Methode, anders als die *Molekularstrahlepitaxie* (MBE), keine Hochvakuum-Bedingungen voraussetzt, ist sie robust gegen lange Ausfallzeiten und erlaubt schnelles Ein- und Ausschleusen von Substraten. Darüber hinaus ist die Methode einfach skalierbar, weswegen sie auch in der Industrie der Halbleiterfertigung die Methode der Wahl ist. Auch die Anzahl und Größe der Substrate,

sogenannte *Wafer*, kann relativ groß skaliert werden, wodurch Masse und auch Effizienz des Herstellungsprozesses weiter gesteigert werden können.

Hierbei dienen metallorganische Verbindungen als Ausgangsstoffe (*Precursoren*) für das Wachstum. Sie befinden sich meist in flüssiger Form in *Bubblern*, durch die hochreines Wasserstoffgas geleitet wird (es blubbert), das sich bis zur Sättigung, dem Dampfdruck des Precursors entsprechend, mit den Molekülen anreichert. Das Verhältnis der Gasströme aus verschiedenen Bubblern lässt sich über ihre Partialdrücke einstellen. Im Reaktor kommen die verschiedenen Gase in einem laminaren Strom zusammen, möglichst kurz vor dem zu bewachsenden Substrat, das auf Wachstumstemperaturen zwischen 400 °C und 1000 °C geheizt wird. Je nach eingestellter Temperatur zerlegen die Precursormoleküle mehr oder weniger effizient und deponieren das zum Einbau vorgesehene Atom auf der Substratoberfläche, wo es in den Kristall einbaut, sofern es rechtzeitig einen geeigneten Platz dafür erreicht.



**Abbildung 2.5:** Zum Wachstum von III/V-Verbindungshalbleitern mittels MOVPE. Aus dem laminaren Gasstrom diffundieren die Precursor-Moleküle an die Oberfläche des geheizten Substrats, wo sie sich möglichst effizient zerlegen sollen. Das einzubauende Atom adsorbiert und diffundiert an der Oberfläche bis zu einem für den Einbau günstigen Platz, beispielsweise an einer Stufenkante. Die Desorption des Atoms kann einen Einbau ins Kristallgitter verhindern. Für verschiedene Temperaturbereiche begrenzen die einzelnen Schritte das effiziente Wachstum. Bei sehr hohen Temperaturen die erneute Desorption von adsorbierten Atomen, bei sehr niedrigen Temperaturen die Zerlegung der Precursor-Moleküle. Dazwischen befindet sich ein relativ weiter Bereich, worin nur die Diffusion der Moleküle an die Oberfläche und die der Atome auf der Oberfläche das Wachstum beschränken. In diesem Bereich wird vorzugsweise gearbeitet.

Bei zu niedrigen Temperaturen wird die Zerlegung, das Abspalten der Kohlenwasserstoffe, sehr ineffizient und damit zum Wachstum begrenzenden Faktor. Dies ist der kinetisch begrenzte Wachstumsbereich in der Abbildung 2.5(b). Hier kann es außerdem zum vermehrten, unerwünschten Einbau von organischen Gruppen kommen, da sie nicht schnell genug von der Oberfläche desorbieren. Bei höheren Temperaturen wird das Wachstum durch den Nachschub an weiteren einzubauenden Atomen beschränkt, also die Diffusion der Precursor-

moleküle zur Oberfläche und die Diffusion der adsorbierten Atome und Moleküle auf der Substratoberfläche. Dieser Bereich ist nahezu unabhängig von der Temperatur und daher sehr gut geeignet zum kontrollierten Wachstum. Noch weiter erhöhte Substrattemperaturen führen wiederum zur Einschränkung des Wachstums durch Vorreaktionen der Precursor untereinander und eine erhöhte Desorption von der Substratoberfläche, so dass die Wachstumsrate wieder einbricht. Beim Wachstum verspannter ternärer Schichten kann es, abhängig von den gewählten Wachstumsparametern, zu verschiedenen Wachstumsmodi kommen. Die stark vereinfachten Modelle, zwischen denen sich die Realität abspielt, sind der Frank-van-der-Merwe-Modus mit Wachstum von zweidimensionalen Schichten, der Stranski-Krastanow-Modus mit Ausbildung einer Benetzungsschicht und anschließendem Inselwachstum und der Volmer-Weber-Modus mit direkter Ausbildung dreidimensionaler Inseln. Für die Herstellung von komplexen Halbleiter-Heterostrukturen mit teils nur wenigen Monolagen dicken Quantenfilmen ist ein möglichst gleichmäßiges zweidimensionales Wachstum wünschenswert, um optimale Übergänge an den Grenzen verschiedener Kompositionen zu erreichen.

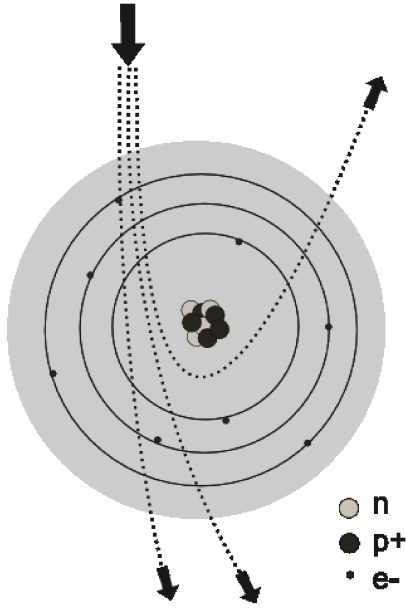
Damit ist die Einführung von III/V-Halbleitern in grundlegendem Umfang erfolgt und Struktur, Anwendung und Herstellung dieser Materialien konnten erläutert werden. Auf dem Weg zur Methodik der HAADF-STEM sollen nun noch die prinzipiellen Wechselwirkungsprozesse vorgestellt werden, die in der Elektronenmikroskopie und speziell in dieser Arbeit die Basis zur Bildgebung darstellen.

## 2.2 Theoretische Beschreibung der Beugung und Streuung von Elektronen

Grundlage sämtlicher bildgebender Methoden der Elektronenmikroskopie ist die Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen des Strahls mit der zu untersuchenden Probe. Hier kommen bei genauerer Betrachtung eine Vielzahl verschiedener Prozesse in Betracht, die sich für Messungen und Abbildungen nutzen lassen. Der dominante Wechselwirkungsprozess zwischen hochenergetisch beschleunigten Elektronen und kristallinen Proben ist die elastische Streuung der Elektronen an den Atomkernen des Probenmaterials. Dabei liegt die Ursache in der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzt geladenen Elektronen und Atomkernen, skizziert in Abbildung 2.6.

Diese anziehende Kraft ist invers proportional zum Quadrat des Abstands der Teilchen und proportional zur Ladung  $Z$  des Atomkerns. Elektronen werden umso stärker von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt, je näher sie einem Atomkern des Probenmaterials kommen und je stärker dieser positiv geladen ist, das heißt je höher die Zahl der Protonen darin ist. Im Grenzfall sehr nah am Kern gestreuter Elektronen erreicht die Intensität eine  $Z^2$ -Abhängigkeit. Der Exponent ist in der Praxis aber reduziert, da das Kernpotential durch die Elektronen des Materials abgeschirmt wird. Dabei sinkt der Exponent mit kleinerem Innenwinkel des verwendeten HAADF-Detektors [35].





**Abbildung 2.6:** Skizzierte Streuung von Elektronen am Atomkern (nicht maßstabsgerecht). Die Elektronen des von oben einfallenden Elektronenstrahls werden aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung je nach Abstand zum Atomkern in unterschiedliche Winkel gestreut.

### 2.2.1 Kinematische Beschreibung elastischer, kohärenter Streuung: Beugung

Zu den ältesten noch gebräuchlichen Beschreibungen der Beugungsmuster kristalliner Proben gehören die Ergebnisse von Ewald, Bragg und von Laue [36–38]. Alle drei beschäftigten sich mit den Phänomenen, die zunächst bei der Untersuchung von Kristallen mittels Röntgenstrahlen beobachtet wurden, aber ebenso gültig sind für die Beugung von Elektronen. Die auftretenden Interferenz-Maxima erklärte M. von Laue durch einen passenden Wegunterschied von Elementarwellen, die von verschiedenen Streuzentren ausgingen. Er formulierte für die konstruktive Interferenz an einem Kristall in drei Dimensionen die Laue-Gleichungen

$$\begin{aligned} a(\cos(\theta_{i_1}) - \cos(\theta_{d_1})) &= h\lambda \\ b(\cos(\theta_{i_2}) - \cos(\theta_{d_2})) &= k\lambda \\ c(\cos(\theta_{i_3}) - \cos(\theta_{d_3})) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (2.5)$$

mit ganzen Zahlen  $h, k, l$ , den Abständen der Streuzentren  $a, b, c$  (alle gleich im kubischen Kristall), sowie den Winkeln der Verbindungslinien der Streuzentren mit einfallendem Strahl  $\theta_{i_x}$ , bzw. abgebeugtem Strahl  $\theta_{d_x}$ . Bei gleichzeitiger Erfüllung aller drei analoger Gleichungen entsteht ein Reflex  $(hkl)$  im Beugungsbild. Dessen Entstehung verstanden Vater und Sohn der Familie Bragg modellhaft als Reflexion der einfallenden Welle an Ebenen streuender Atome, wobei der Abstand der Ebene  $(hkl)$  im kubischen Kristallgitter

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.6)$$

beträgt, mit der kubischen Gitterkonstante  $a$ . Daraus tritt eine gestreute Gesamtwellenlänge unter ihrem Eintrittswinkel  $\theta$  auch wieder aus und damit mehrere Elementarwellen wieder in

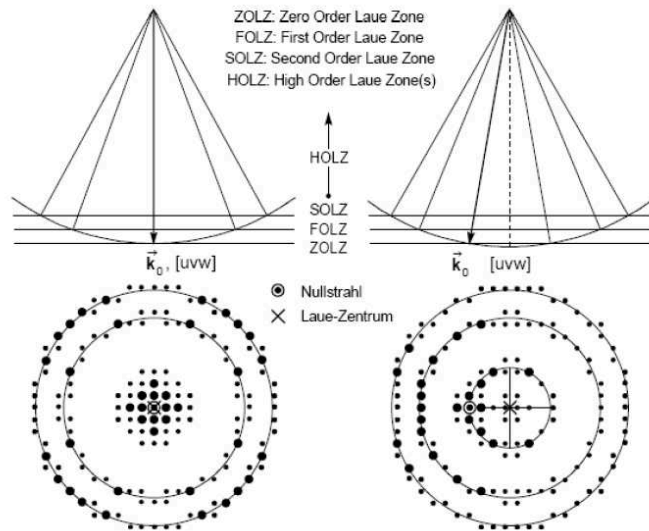
gleicher Phase sind wird für konstruktive Interferenz die Erfüllung der Bragg-Bedingung erforderlich:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (2.7)$$

Auf der Vorstellung der beugenden Atomebenen im Kristall als Mengen reflektierender Spiegel beruht die ungenaue, aber übliche Nomenklatur von Beugungsreflexen. Die Richtungen, in denen solche Reflexe entstehen, lassen sich auch durch ihre Wellenzahlvektoren  $\vec{k}$  beschreiben, deren Ausrichtung senkrecht zur Wellenfront die Ausbreitungsrichtung der Welle wiedergibt, während die Größe des Betrags  $|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$  in der Einheit Länge<sup>-1</sup> ein Maß für die enthaltene Energie ist. Hier kommen Elektronen in einem 300 kV TEM auf einen Betrag von etwa 50/Å, bei 200 kV auf etwa 40/Å. In der nach Ewald benannten Konstruktion der Beugungsreflexe als Schnittpunkte im reziproken Raum bildet dieser Betrag den Radius der Ewald-Kugel (siehe Abbildung 2.7), der verglichen mit typischen Röntgenbeugungsexperimenten ca. zwei Größenordnungen größer ist.

Der sehr große Kugelradius ist einer der Gründe dafür, dass in einem kristallinen TEM-Beugungsbild so viele Reflexe gleichzeitig sichtbar sind. Ein weiterer Grund liegt in der Geometrie der TEM-Probe verborgen, die nämlich nicht, wie in der mathematischen Konstruktion der reziproken Gitterpunkte angenommen, unendlich in alle Raumdimensionen ausgedehnt ist. Statt dessen haben Atome, die realen Streuzentren, eine endliche Ausdehnung und die elektronentransparente Probe muss sehr dünn präpariert sein. Dies führt zur Ausdehnung reziproker Gitterpunkte zu ellipsoiden Gitterstäbchen, die auch bei Abweichungen von der exakten Anregungsbedingung des zugehörigen Reflexes noch von der Ewaldkugel geschnitten werden.

**Abbildung 2.7:** Ewald- Konstruktion der angeregten Beugungsreflexe aus Laue- Zonen verschiedener Ordnung, mit Aufsicht auf ihre Projektion, nach [29]. Links ist die kristalline Probe in Zonenachse orientiert, rechts ist sie gegenüber der einfallenden Strahlrichtung verkippt. Der Schnitt der Ewaldkugel mit den Lauezonen ergibt in der Projektion die Lauekreise verschiedener Ordnungen.



Die Äquivalenz der vorgestellten Konzepte liegt nun darin, dass die Ebenenschar eines reziproken Punkts immer dann Bragg- und Laue- Gleichungen erfüllt, wenn die Oberfläche

der Ewaldkugel diesen Punkt schneidet. Genau dann beträgt die Differenz vom  $k$ -Vektor einfallender zu demjenigen ausfallender Elektronenwellen einem reziproken Gittervektor  $\vec{g}_{hkl}$ .

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{g}_{hkl} + \vec{s}. \quad (2.8)$$

Wenn hier der sogenannte Anregungsfehler  $\vec{s}$  von Null verschieden ist, so sind Bragg- bzw. Laue-Bedingung nicht exakt erfüllt. Solange aber der Betrag dieser Abweichung noch innerhalb der Ausmaße der beschriebenen reziproken Gitterstäbchen liegt, ist der Reflex im Beugungsbild sichtbar. Seine Intensität kann durch eine um Null symmetrische modulierte Funktion beschrieben werden und ist in erster Näherung umso schwächer, je größer die Abweichung ist. Das ist der Grund dafür, dass man nicht nur einzelne, sondern gleichzeitig eine Vielzahl Reflexe im Beugungsbild sehen kann, deren Ebenenscharen alle mehr oder weniger stark die Braggbedingung erfüllen.

Aus den Gleichungen von Bragg und Laue erkennt man die Möglichkeit höherer Beugungsordnungen. Die reziproken Gitterpunkte lassen sich zu Ebenen zusammenfassen, die senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl liegen, den Laue-Zonen. An die nullte Ordnung (engl. *zero order laue zone*, ZOLZ) anschließend werden alle weiteren Schnitte der Ewaldkugel mit den Ebenen als zentrosymmetrische Laue-Kreise sichtbar, deren Mittelpunkt als Orientierung zur gezielten Kippung der Probe dient.

Sämtliche dargestellten Beschreibungen sind von eher phänomenologischer Art und erlauben ein intuitives Verständnis des kristallinen Beugungsbildes, wie es in der Beugungsbildebene im TEM beobachtet werden kann. In dieser kinematischen Näherung lassen sich auch die Intensitäten der abgebeugten Strahlen über ihren Zusammenhang mit dem Strukturfaktor  $F$  des Materials beschreiben und beispielsweise auch Dunkelfelder, mit nur einem Bragg-Reflex zur Bildgebung, quantitativ (zumindest relativ) verstehen.

$$\frac{I_{(hkl)}^{MatA}}{I_{(hkl)}^{MatB}} = \frac{|F_{(hkl)}^{MatA}|^2}{|F_{(hkl)}^{MatB}|^2}. \quad (2.9)$$

So genannte chemisch sensitive Reflexe, wie der (002)-Reflex bei Zinkblende-Strukturen, weisen eine charakteristische Abhängigkeit ihres Strukturfaktors, also ihrer Intensität von der Zusammensetzung des Materials auf. Da dieser Vorgang theoretisch nachvollzogen werden kann, erlaubt der Intensitätsvergleich von Schichten (nicht ganz) unbekannter chemischer Komposition eine Quantifizierung der zusätzlich eingebauten Atomsorte mit Hilfe der atomaren Streu-Amplitude ( $ASA$ ) beider Untergitter

$$F_{(002)} = ASA_{(002)}^V - ASA_{(002)}^{III}, \quad (2.10)$$

worin der Wert der  $ASA$  des gemischten Untergitters aus den  $ASA$  der beiden Komponenten besteht und über das Vegardsche Gesetz, Gleichung 2.4, mit der chemischen Komposition  $x$  des Materials zusammenhängt. Die Konzentration von N bzw. B in GaAs-basierten Schichten konnte trotz der enthaltenen Vereinfachungen auf diese Weise bereits erfolgreich quantifiziert

werden [29, 39, 40], sofern wichtigste strukturelle Änderungen wie die verursachten SDs entsprechend berücksichtigt werden.

Zu den enthaltenen Vereinfachungen, den Kernprinzipien der kinematischen Näherung, gehören eine nicht abnehmende Intensität der einfallenden, primären Elektronenwelle, sowie die Vernachlässigung von Mehrfach-Streuung, wie sie beispielsweise den meist leicht zu beobachtenden Kikuchi-Linien zugrunde liegen. Des weiteren beinhaltet diese Beschreibung keinerlei Einfluss der Probendicke und im Experiment muss daher auf einen homogenen Dickenverlauf in der Abbildung geachtet werden.

Soll ein Abbildungsprozess ohne diese Vereinfachungen beschrieben werden, muss die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Streupotential der Probenatome dynamisch berechnet werden. Damit ist es möglich eine variierende Intensität des Primärstrahls als Ursprung des zu messenden Signals zuzulassen und auch mehrfache Streu-Ereignisse in beliebigen Reihenfolgen zu berücksichtigen.

### 2.2.2 Dynamische Beschreibung der Wellenfunktion

Zunächst einmal unabhängig vom Typ des Signals im STEM, dessen Entstehung man theoretisch beschreiben möchte, beginnt das Verständnis immer mit der Wellenfunktion des fokussierten, hochenergetischen Elektronenstrahls und seiner Änderungen beim Durchlaufen des Kristallgitters. Dazu wird für gewöhnlich mit der Schrödingergleichung begonnen, aus der durch die Hochenergienäherung [41] und den Ansatz einer modulierten ebenen Welle [42] eine Gleichung resultiert, welche die reduzierte Wellenfunktion  $\Psi_0(\mathbf{R}, z, \mathbf{R}_0)$  bestimmt:

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi_0(\mathbf{R}, z, \mathbf{R}_0) = \frac{i}{4\pi k_0} \left\{ \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [V(\mathbf{R}) + iV'(\mathbf{R})] \right\} \Psi_0(\mathbf{R}, z, \mathbf{R}_0), \quad (2.11)$$

worin  $\mathbf{R}$  der zweidimensionale Ortsvektor mit x- und y-Koordinate im vollständigen Ortsvektor  $\mathbf{r} = (\mathbf{R}, z)$  ist,  $\mathbf{R}_0$  die Strahlposition auf der Probenoberfläche,  $k_0$  der relativistische Wellenzahlvektor und  $m$  die relativistisch korrigierte Masse des Elektrons. Die Streupotentiale  $V(\mathbf{R})$  und  $V'(\mathbf{R})$  sind hier als entlang der z-Richtung projizierte Potentiale angenähert, das heißt sie sind nicht abhängig von der Tiefe  $z$  in der Probe (zumindest innerhalb des Tiefenbereichs, über den projiziert wird). Das zweite Potential,  $V'(\mathbf{R})$ , ist dabei von besonderem Interesse, denn es wird als Imaginärteil des Kristallpotentials eingeführt, als sogenanntes effektives absorptives Potential [41] und ist verantwortlich für sämtlichen Intensitätsverlust der einfallenden und elastisch propagierten Wellenfunktion, beispielsweise durch inelastische Streuereignisse. Dieses absorptive Potential kann sehr gut als lokalisiert angenommen werden und ist die Ursache für thermisch diffuse Streuung (engl. *thermal diffuse scattering*, *TDS*), deren Intensität hauptsächlich zwischen die Bragg-Reflexe gestreut wird (diese verlieren Intensität) und nur sehr langsam zu großen Streuwinkeln abfällt, weshalb sie die HAADF-Intensität dominiert [43].

Die Differentialgleichung erster Ordnung in  $z$  (2.11) erlaubt nun eine Beschreibung der Entwicklung der einfallenden Wellenfunktion  $B(\mathbf{k}, \mathbf{R}_0)$ , die an der Probenoberfläche einfach

die Wellenfunktion des fokussierten Elektronenstrahls ist. Hier geht man zu ihrer einfacheren Beschreibung in den Impulsraum über:

$$B(\mathbf{k}, \mathbf{R}_0) = A(\mathbf{k})\exp(-i\chi(\mathbf{k}))\exp(-2\pi i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0) \equiv T(\mathbf{k})\exp(-2\pi i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0) \quad (2.12)$$

mit  $\mathbf{k}$  als reziprokem Vektor zu  $\mathbf{R}$ , der Aperturfunktion  $A(\mathbf{k})$  (die 1 ist innerhalb des Strahl-Konvergenzwinkels und 0 außerhalb) und der Kontrast-Transferfunktion des strahlformenden Linsensystems  $T(\mathbf{k})$ . Die darin enthaltene Aberrationsfunktion  $\chi(\mathbf{k})$  setzt sich zusammen durch:

$$\chi(\mathbf{k}) = \pi\lambda\Delta f k^2 + \frac{\pi}{2}\lambda^3 C_s k^4 + \dots, \quad (2.13)$$

mit  $k$  als Betrag von  $\mathbf{k}$  und den Aberrationen geringerer Ordnung, *Defokus*  $\Delta f$  und der *sphärischen Aberration* dritter Ordnung  $C_s$ , beide mit der Einheit einer Länge und üblicherweise von der Größenordnung nm bzw. mm.

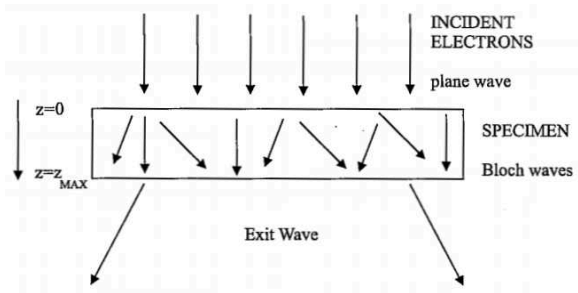
Die inverse Fourier-Transformation von Gleichung 2.12 gibt die Wellenfunktion des Strahls im Realraum:

$$B(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0) = \int T(\mathbf{k})\exp(-2\pi i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0)\exp(2\pi i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})d\mathbf{k}, \quad (2.14)$$

deren Transmission durch die Probe nun anhand der Gleichung (2.11) berechnet werden muss.

Die zwei üblichen Möglichkeiten zur Lösung dieser Gleichung sind die Blochwellen-Methode und das Multislice-Verfahren.

### Konzept der Blochwellen-Methode



**Abbildung 2.8:** Schema des Konzepts der Blochwellen aus [44]. Die einfallende Elektronenwelle setzt sich im periodischen Potential des Kristallgitters fort als Superposition vieler unterschiedlich stark angeregter Blochwellen.

Bei der Blochwellen-Methode geht es um die Bestimmung von Eigenzuständen der hoch-energetischen Elektronenwelle in der kristallinen Probe. Da sich in diesem Ansatz die Gesamtwellenfunktion zusammensetzt aus vielen Blochwellen, wie in Abbildung 2.8 angedeutet, deren Propagation sich jeweils sehr einfach berechnen lässt, kann die Entwicklung der Gesamtwellenfunktion durch die Probe durch simple Interferenz der gewichteten Blochwellen

$\Psi_j(\mathbf{R}, z, \mathbf{R}_0)$  beschrieben werden:

$$\Psi(\mathbf{R}, z, \mathbf{R}_0) = \sum_j \alpha_j(\mathbf{R}_0) \Psi_j(\mathbf{R}, z, \mathbf{R}_0), \quad (2.15)$$

wobei die Amplituden der Blochwellen bestimmt sind durch die Randbedingungen an der Probenoberfläche, an der die Wellenfunktion eintritt. Weil der Blochwellen-Theorie die unendliche Periodizität des Kristallpotentials zugrunde liegt, lässt sich eine Blochwelle durch ihre Fourier-Komponenten  $\mathbf{G}$ -ter Ordnung ausdrücken:

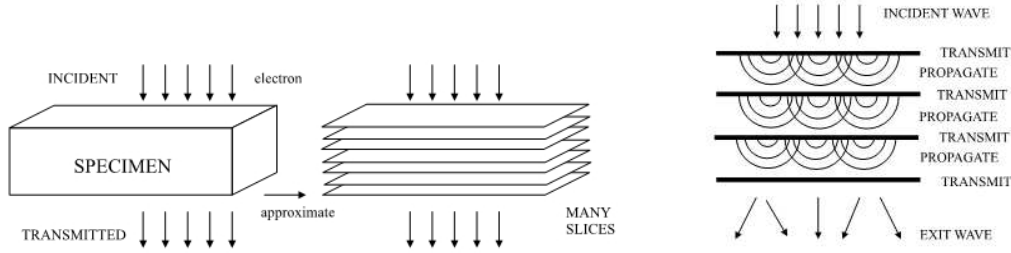
$$\Psi_j(\mathbf{R}, z, \mathbf{R}_0) = \exp(2\pi i \lambda_j z) \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G},j} \exp(2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}). \quad (2.16)$$

Die Art und Weise den konvergenten Elektronenstrahl im STEM zu modellieren variiert, denn neben der aufwendigen, aber mittlerweile etablierten vollen Beschreibung des Strahls beim Übergang in die Blochwellen des Kristalls durch ein Überlapp-Integral [45] war und ist es noch immer populär den STEM-Strahl als Superposition aus vielen ebenen Wellen anzunähern, für die der beschriebene Vorgang vergleichsweise einfach ist [46–48]. Beide Ansätze sind jedoch äquivalent im Resultat [49]. Bemerkenswert ist noch der große Unterschied in der nötigen Blochwellen-Zahl  $N$  zwischen paralleler Illumination in konventioneller TEM, wo wenige Zustände schon fast 100 % der Gesamtintensität erreichen, und der konvergenten Beleuchtung im STEM, wo abhängig von der Strahlposition auf oder zwischen den Atomsäulen völlig unterschiedliche Blochwellen ihre Intensität beitragen, so dass stets möglichst viele mitberechnet werden sollten, um auch innerhalb der Probe noch zuverlässig die Wellenfunktion zu kennen [50].

In Gleichung 2.16 liegt der größte Vorteil der Blochwellen-Theorie, denn sie kann Symmetrien des Kristalls perfekt ausnutzen und die Wechselwirkung periodischer Strukturen äußerst effizient berechnen [51]. Dass die Methode aber üblicherweise im Impulsraum implementiert ist, macht es quasi unmöglich die Wirkung einzelner Atome oder kleiner Abweichungen von der Periodizität nachzuvollziehen. Sollen diese Effekte doch berücksichtigt werden, so skaliert der Aufwand äußerst schlecht mit zunehmender Aufgabengröße.

### Konzept des Multislice-Algorithmus

Gerade solche Problemstellungen beschreibt und löst man sinnvoller mit dem *Multislice*-Verfahren, das ursprünglich auf Cowley und Moodie zurückgeht [52], aber entscheidend optimiert wurde durch die Einführung der schnellen Fourier-Transformation (engl. *fast fourier transformation*, *FFT*) durch Ishizuka und Uyeda [53]. Das *Multislice*-Verfahren basiert auf der vereinfachten Annahme, die Transmission der Wellenfunktion durch die gesamte Probe als alternierende Schrittfolge von Wechselwirkung mit Phasenschub durch das projizierte Potential einer ausreichend dünnen Teilschicht des Kristalls und Propagation durch potentialfreien Raum mit entsprechender Ausbreitung zum Wechselwirkungs-Schritt in der nächsten Scheibe zu beschreiben, dargestellt in Abbildung 2.9. Die Wellenfunktion, die den ersten Phasenschub erfährt, ist einfach die einfallende Wellenfunktion  $B(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0)$  des Elektronenstrahls.



(a) Näherung der Probe als Vielzahl dünner Scheiben, *slices* im Multislice-Verfahren.

(b) Alternierende Transmission durch eine *slice* und Propagation zur nächsten.

**Abbildung 2.9:** Zur Veranschaulichung des Multislice-Verfahrens aus [44]. Die gesamte Wechselwirkung des einfallenden Elektronenstrahls mit der Probe kann angenähert werden durch die vielfache Wechselwirkung mit einzelnen dünnen Scheiben, in die die Gesamtprobe eingeteilt wird. Die Elektronenwelle, die mit einer *Slice* wechselwirkt, ist die Summe aller transmittierten Wellen aus der vorherigen *Slice*.

Das Kristallpotential wird also zunächst in  $N$  Einzelschichten oder -scheiben eingeteilt von einer einzigen bis wenigen Atomlagen Dicke, deren Potential in Strahlrichtung auf eine üblicherweise dazu senkrechte Ebene projiziert wird. Aus der Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{R}, z_i, \mathbf{R}_0)$ , welche in die  $i$ -te Teilschicht/*Slice* eintritt, wird die eintretende Wellenfunktion der  $(i+1)$ -ten Slice durch die individuelle Transmissionsfunktion  $t(\mathbf{R}, z_i)$  der  $i$ -ten *Slice* und Faltung mit der allgemeinen Propagatorfunktion  $P(\mathbf{R}, \Delta z_i)$ :

$$\Psi(\mathbf{R}, z_{i+1}, \mathbf{R}_0) = [\Psi(\mathbf{R}, z_i, \mathbf{R}_0) t(\mathbf{R}, z_i)] \otimes P(\mathbf{R}, \Delta z_i). \quad (2.17)$$

Darin ist die Transmissionsfunktion gegeben durch:

$$t(\mathbf{R}, z_i) = \exp \left\{ \frac{2\pi i m}{h^2 k_0} [V(\mathbf{R}, z_i) + iV'(\mathbf{R}, z_i)] \right\} \quad (2.18)$$

mit dem Imaginärteil  $V'(\mathbf{R}, z_i)$  des projizierten Kristallpotentials und der allgemeine Propagator ist definiert als:

$$P(\mathbf{R}, \Delta z_i) = \frac{1}{i\lambda \Delta z_i} \exp \left\{ \frac{i\pi R^2}{\lambda \Delta z_i} \right\}. \quad (2.19)$$

Die Vorteile liegen in der Flexibilität jeder *Slice* bezüglich ihres individuell projizierten Potentials. Das heißt, die Probe kann sich im Verlauf der Dicke chemisch und strukturell stark verändern, ohne dass diese Variationen in der Berechnung verloren gehen, und die *Slices* können individuelle Dicken haben. Prinzipiell ist das vorgestellte Verfahren für völlig unterschiedliche Anwendungen nutzbar, da man den eingeführten Imaginärteil des Potentials je nach Methode unterschiedlich berechnen kann. Dieser Teil beschreibt dann die relevante Wechselwirkung mit der einfallenden Wellenfunktion, die also über den einfachen Phasenschub

der elastischen Wellenfunktion hinausgeht. Darunter fallen beispielsweise alle inelastischen Streuprozesse, wie mit stark gebundenen, kernnahen Elektronen, mit *Plasmonen* (kollektive Schwingungszustände der Elektronen) oder mit *Phononen* (kollektive Schwingungen der Atome im Kristallgitter), aber auch die elastische Streuung an Atomen, die durch Phononen von ihrer Ruheposition abweichen.

### 2.2.3 Berechnung des verwendeten Streupotentials

Der unterschiedlich starken Streuung einer einfallenden Elektronenwelle durch verschiedene Atomsorten in verschiedene Richtungen liegt die Coulomb-Wechselwirkung zugrunde. Dabei fasst man das elastische Streupotential eines Atoms in seiner atomaren Streuamplitude, der  $ASA^3$  zusammen, die üblicherweise über die Mott-Formel aus den Amplituden für die elastische Streuung von Röntgenwellen bzw. mittels relativistischer Hartree-Fock-Rechnungen berechnet wird [54]. Um jedoch die in der Praxis beobachtbaren Intensitäten der Bragg-Reflexe inklusive der Neuverteilung der Intensität quantitativ zuverlässig wiederzugeben, reichen diese Potentiale nicht aus. Weitere Arten von elastischen und inelastischen Streuprozessen, durch welche ein signifikanter Anteil der Intensität aus den Reflexen in den Hintergrund gestreut wird, können quasi als Absorption verstanden und mittels imaginärem Potential beschrieben werden [55, 56]. Die für einfache Strukturen ausreichende Annahme eines festen Faktors für alle Streurichtungen und alle Atomsorten

$$V'(\mathbf{R}) = 0.1 \cdot V(\mathbf{R}) \quad (2.20)$$

wurde längst als zu grobe Näherung erkannt und detailliert verbessert, so dass nun gute Werte berechenbar sind für das zusätzlich nötige imaginäre Potential, das individuell auf viele Atomsorten, weite Bereiche des Streuwinkels und verschiedene Streuprozesse abgestimmt werden kann [57, 58]. Neben selteneren inelastischen Prozessen, wie der Anregung kernnaher Elektronen, ist die relevanteste Ursache für scheinbaren Intensitätsverlust aus der elastisch gestreuten Wellenfunktion die Streuung an nicht-periodischen Strukturen, wie thermischen Atomverschiebungen innerhalb von Phononen<sup>4</sup>.

## 2.3 Strukturelle Abweichungen von der Gitterperiodizität

Die Intensitätsverteilung im kristallinen Beugungsbild, sei es bei konvergenter oder paralleler Beleuchtung, ist durch die periodische Anordnung der Atome an den Gitterplätzen der kristallinen Probe entscheidend beeinflusst. Da ein ADF-Detektor die Intensität eines (fast) beliebigen ringförmigen Winkelbereiches in der Beugungsbildebene integriert, ist der Einfluss etwaiger Abweichungen von der Gitterperiodizität auf die Intensitätsverteilung von großem Interesse. Ursachen für solche Verschiebungen der Atome vom Gitterplatz können sein:

---

<sup>3</sup>Die  $ASA$  nennt man auch oft Atomformfaktor  $f$ .

<sup>4</sup>Diese Streuprozesse an thermisch verschobenen Atomen werden deshalb häufig als inelastisch bezeichnet, obwohl nicht zwangsläufig ein Energieübertrag stattfinden muss.



- (zeitabhängige) thermische Bewegung der Atome bei endlicher Proben­temperatur und
- (zeitunabhängige) statische Verzerrungen von Bindungen bzw. Verschiebungen (SDs) der Atome um (gewollte wie ungewollte)
  - Dotieratome,
  - Defekte wie Zwillinge und Versetzungen,
  - Grenzen zu Präzipitaten, Quantenpunkten, Quantenfilmen.

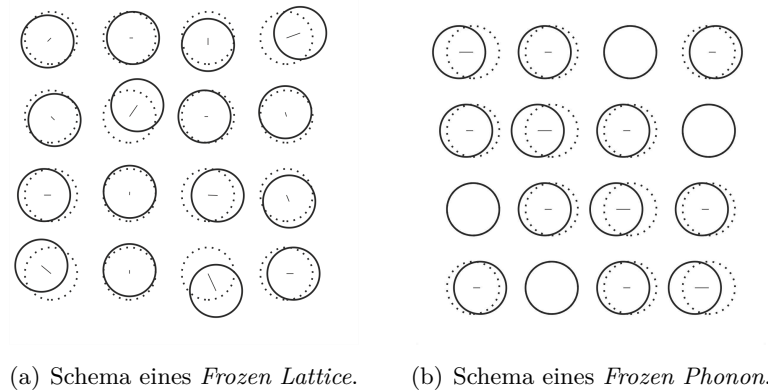
Die ersten beiden Punkte, thermische Bewegung und statische Verschiebungen von Atomen, und die daraus resultierenden Streuintensitäten sollen nachfolgend näher betrachtet werden.

### 2.3.1 TDS aus thermischer Bewegung der Atome in *Frozen Phonons*

Die genannten Streuprozesse, die neben der elastischen Propagation der Wellenfunktion stattfinden, unterscheiden sich deutlich in der Verteilung ihrer Streurichtungen. Bei der Betrachtung von Streu-Intensitäten in hohe Winkel ist hauptsächlich die Streuung an solchen Atomen relevant, deren Position von der Gitterperiodizität abweicht. Die elastische Streuung eines perfekten Kristalls führt die Intensität eines kohärenten Elektronenstrahls, wie oben beschrieben, einzig in die Bragg-Reflexe der Laue Zone erster Ordnung und die HOLZ-Linien, also Laue Zonen höherer Ordnung. Sobald jedoch abweichende Positionen auftreten, verringert sich die Intensität der Bragg-Reflexe und es kommt zu einer Intensitäts-Umverteilung. Die thermisch bedingte Reduktion der elastischen, kohärenten Intensität in den Bragg-Reflexen und den HOLZ-Linien kann durch die temperatur- und materialspezifischen Debye-Waller-Faktoren beschrieben werden. Darin eingehende mittlere Auslenkungen der Atome können mittels Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen bestimmt und parametrisiert werden. Für diese Arbeit wurden die Werte nach [59, 60] berechnet und sind zur Übersicht im Anhang in Tabelle A.1 dargestellt.

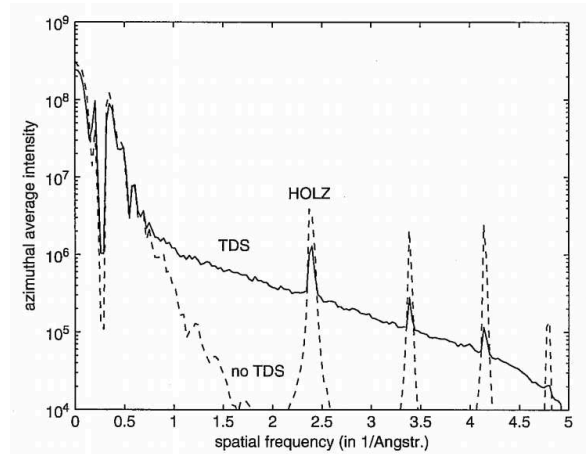
Geht es nicht nur um die Intensitäts-Verringerung in den Bragg-Reflexen, sondern für Messungen mittels ADF-Detektor im Beugungsbild vielmehr um die genaue Intensitäts-Umverteilung, so muss detaillierter modelliert werden. Dazu kann der Verlust von kohärenter Intensität als Absorption verstanden werden (durch den oben beschriebenen Imaginärteil des Potentials), mit dem wichtigen Detail, dass die Intensität dabei keineswegs absorbiert, sondern umverteilt wird. Die thermische Bewegung der Atome um ihre Gleichgewichtsposition herum kann in erster Näherung als unkorreliert angesehen und in sogenannter Einstein-Näherung beschrieben werden. Jedes Atom wird also entsprechend einer Gaußverteilung von seinem Gitterplatz entfernt, siehe Abbildung 2.10, und verursacht dadurch eine diffuse Hintergrund-Intensität, die thermisch diffuse Streuung, TDS.

Der drastische Einfluss wird klar beim Vergleich der azimuthal gemittelten Intensitätsverteilung eines simulierten Beugungsbilds von Si(111) unter Beachtung der TDS mit einer einfacheren Simulation ohne TDS in Abbildung 2.11 [44]. Durch die Berücksichtigung der thermischen Atomverschiebungen entsteht eine deutlich angehobene Intensität zwischen den



**Abbildung 2.10:** Aufgrund thermischer Bewegung befinden sich die Kristallatome zum Zeitpunkt der Wechselwirkung um ihre Gitterplätze verteilt. Diese Verteilung kann unkorreliert sein, so dass jedes Atom unabhängig von seinen Nachbarn einer Gaußverteilung entsprechend in einem *Frozen Lattice* verschoben ist. Bei Berücksichtigung der Verschiebungen der Nachbarschaftsatome spricht man von *Frozen Phonons*.

**Abbildung 2.11:** Einfluss thermisch diffus gestreuer Elektronen auf die Intensitätsverteilung im Beugungsbild von etwa 50 nm dickem (111)-Si nach [44]. Ohne Berücksichtigung von TDS-Ereignissen streut die Intensität noch hauptsächlich in die HOLZ-Linien, durch Berücksichtigung reduziert sich deren Intensität jedoch und es entsteht eine gleichmäßig verteilte Hintergrundintensität zwischen den HOLZ-Linien.



HOLZ-Linien, während die deutlichen Intensitätsmaxima dadurch abgeschwächt werden. Da die Intensität durch TDS in gewissem Rahmen nur umverteilt wird, bleibt der Effekt für sehr breite Winkelbereiche des ADF-Detektors unbemerkt, weil nur die Gesamtintensität, nicht aber ihre Verteilung auf dem Detektor gemessen wird. Wichtig wird die genaue Intensitätsverteilung aber dann, wenn sich eine HOLZ-Linie in der Nähe von Innen- oder Außenkante oder einem inhomogenen Bereich des Detektors befindet. Dies kann dann Auswirkungen auf die gemessene (oder auch berechnete) Gesamtintensität im Winkelbereich des ADF-Detektors haben.

Eine exaktere Berücksichtigung der in der Realität nicht völlig unkorrelierten thermischen Bewegungen der Atome wurde in [61] anhand von Si überprüft. Hier konnten detaillierte Phononen des Materials keine signifikante Änderung gegenüber der Einstein-Näherung

bewirken. Allerdings genügt zur zuverlässigen Simulation der TDS nicht einfach eine einzige Konfiguration eines Kristalls, dessen Atome thermisch ausgelenkt sind. Die Vielzahl an Elektronen, die im Experiment während der Verweilzeit des Strahls an einer Probenposition gemeinsam auf dem ADF-Detektor gezählt werden, durchläuft den Kristall nicht gleichzeitig und jedes Elektron sieht demnach eine unterschiedliche Atomkonfiguration. Denn optische Phononen haben typischerweise Frequenzen zwischen  $10^{12}$  Hz und  $10^{13}$  Hz [62] und diejenigen von akustischen Phononen liegen deutlich darunter. Die im Mikroskop mit Hochspannung beschleunigten Elektronen bewegen sich jedoch so schnell, dass sie nur etwa  $10^{-16}$  s benötigen, um die Probe zu durchlaufen. Ein Elektron sieht also keinerlei thermische Bewegung der Kristallatome, sondern nur einen zufälligen Schnappschuss während dieser Bewegung aller Atome. Dieser wie eingefroren wirkende Bewegungs-Zustand wird als *Frozen Lattice* oder *Frozen Phonon* bezeichnet [63]. Beide Begriffe werden mittlerweile gleichwertig verwendet, da sie sich im Ergebnis nicht signifikant unterscheiden. Jedoch bezeichnet man die unkorreliert bewegten Atome des Kristallgitters richtigerweise (nur) als *Frozen Lattice*.

$$\text{Zeit}_{\text{Wechselwirkung}} \ll \text{Zeit}_{\text{Vibration}} \ll \text{Zeit}_{\text{Elektronenabstand}} \quad (2.21)$$

Weiterhin sind die Elektronen des Strahls, die nacheinander durch die Probe propagieren, aufgrund des geringen Strahlstroms zeitlich und räumlich so weit voneinander entfernt, dass sie nicht gleichzeitig in der dünnen Probe sind und mit völlig unterschiedlichen Konfigurationen des *Frozen Lattice*, verschiedenen *Frozen Phonons*, wechselwirken. Diesem Umstand muss in Simulationen durch die Verwendung mehrerer, sich voneinander unterscheidender Konfigurationen Rechnung getragen werden, deren resultierende Beugungsbilder inkohärent gemittelt werden.<sup>5</sup>

### 2.3.2 Streuung aus statischen Strukturänderungen: Huang-Streuung und *De-Channelling*

Zur Beschreibung von Elektronenstreuung in perfekt kristallinen Strukturen werden üblicherweise die beiden erwähnten Ansätze der Elektronenpropagation durch Blochwellen bzw. der Struktur- und Wechselwirkungsbeschreibung in vielen Einzelschichten mittels *Multislice*-Theorie angewendet. Mittels HAADF-STEM können bei ausreichendem Auflösungsvermögen des Mikroskops atomar aufgelöste Bilder kristalliner Strukturen erreicht werden, in denen die Intensitätsmaxima des erhaltenen Punktmusters mit den Positionen der Atomsäulen korreliert sind. Dies kann auch bei Probendicken bis 100 nm oder mehr gelingen. Die Intensität ist dabei maximal für solche Positionen des fein fokussierten Elektronenstrahls direkt auf Atomsäulen und bei exakter Orientierung des Strahls entlang der Zonenachse.

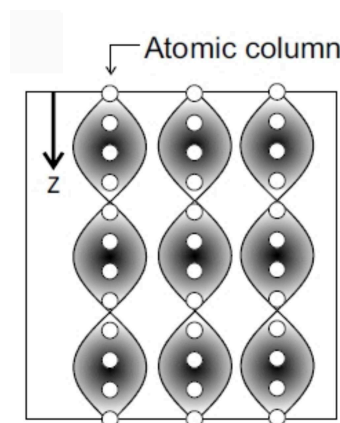
Eine intuitive Beschreibung dieser Intensitätsverteilung erfolgt am Besten im Rahmen der *Channelling*-Theorie, vollständig dargestellt in [66], hier skizziert in Abbildung 2.12. Hierin

---

<sup>5</sup>In [64] wurde die Exaktheit der FL-Näherung aufwendig nachgewiesen, in [65] ist die Theorie der TDS hervorragend zusammengefasst.

wechselwirkt der Elektronenstrahl als zweidimensionale ebene Welle mit den projizierten Potentialen eines in Zonenachse orientierten Kristalls, gemittelt entlang der Atomsäulen. Von den wenigen tiefen Energieniveaus dieser Potentiallandschaft tragen bei geringem Überlapp zwischen den Zuständen benachbarter Atomsäulen nur die radialsymmetrischen Zustände bei, die mit dem  $1s$ -Zustand in einem Atom vergleichbar sind. Die Wellenfunktion der Elektronenwelle zeigt eine mit der Probendicke  $z$  oszillierende Amplitude, die mit zunehmendem Abstand von der Atomsäule radial symmetrisch stark abnimmt. Die lokalen Maxima der Intensität der Wellenfunktion des Elektronenstrahls entsprechen also den Positionen der Atomsäulen des Kristallgitters.

**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung zur Intensitätsverteilung im Rahmen der *Channelling*-Theorie aus [26]. Die Intensität der Elektronenwelle bleibt entlang der Atomsäulen des Kristalls stark lokalisiert und führt von dort zu starker Streuintensität in hohen Winkelbereichen. Auch bei relativ großen Probendicken ist durch diese Lokalisierung eine hochaufgelöste Abbildung des Kristallgitters möglich.



Der Maximierung der Intensität an diesen Atomsäulen schadet selbst die Aufweitung des konvergenten Elektronenstrahls innerhalb des Kristalls keineswegs. Aufgrund des überaus großen Beitrags der stark lokalisierten  $1s$ -Zustände bleibt die Intensität sogar innerhalb eines Kristallverbunds auf den Atomsäulen konzentriert. Ein Verlust an Säulen-Intensität ist mit Abweichungen der Atompositionen aus der Säule heraus verbunden. Befindet sich also ein signifikanter Anteil der Atome einer Säule an gegenüber ihrem Gitterplatz verschobenen Positionen, so verändert sich die Intensitätsverteilung, es kommt zum Phänomen des *De-Channelling* [67]. Dies führt einerseits zu einem Verlust an Strahlintensität auf oder an der Atomsäule, so dass nachfolgende Streueignisse durch Atome innerhalb der Säule geringere Intensität haben. Andererseits bedeutet das De-Channelling indirekt eine erhöhte Intensität in hohe Streuwinkel, wie sie bei (HA)ADF-STEM verwendet werden. Ein so entstehender De-Channelling-Kontrast kann beispielsweise zur Beobachtung von Defekten im Kristallgitter genutzt werden [47, 67].

Grundlage für den De-Channelling-Kontrast sind Streueignisse an den Atomen, deren Position von den eigentlichen Gitterplätzen abweicht. Traditionell wird die aus solcher *Unordnung* entstehende diffuse Hintergrund-Streuung als *Huang-Streuung* bezeichnet. Huang beobachtete in Experimenten mit Röntgenstreuung an Kristallen nach Dotierung durch Ionen-Implantation einen erhöhten diffusen Hintergrund und brachte diesen erfolgreich mit ent-

standenen Unordnungseffekten in Verbindung [68, 69]. Die Intensität der Huang-Streuung gilt dabei als in erster Näherung unabhängig von der Durchschnitts-Kernladungszahl  $Z$  und deren Änderungen. Dies trifft aber nur für die Huang-Streuung um solche Kristalldefekte herum zu, die nicht durch den Einbau von Fremdatomen verursacht wurden. Insbesondere an Grenzflächen und um Defekte herum kann der Anteil der Huang-Streuung an der (HA)ADF-Intensität größer sein als der von TDS.

Damit wurden nun neben der Strukturbeschreibung und den Konzepten der Streuung und Beugung von Elektronen auch die relevanten Abweichungen realer Kristallstrukturen von ihrer idealen Beschreibung und der daraus resultierende Einfluss auf die Streuintensität diskutiert. Darauf aufbauend sollen nun die Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie wiederholt und die HAADF-STEM-Methode erläutert werden.

## 2.4 Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der in dieser Arbeit Verwendung findenden Methode der *HAADF-STEM*-Abbildung (engl. *high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy*) oder *Z-Kontrast*-Abbildung handelt es sich um eine von vielen spezielleren Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie, kurz TEM. Die Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen ist viel kleiner als die von Licht und die von Röntgenstrahlung und erreicht durch die Beschleunigung auf hohe Energien einen Wert von ca. 2,5 pm für 200 kV Beschleunigungsspannung und unter 2 pm für 300 kV.<sup>6</sup> Dieser Wert muss aufgrund der hohen Geschwindigkeiten der Elektronen bereits relativistisch korrigiert berechnet werden, denn sie erreichen für 200 kV bzw. 300 kV ca.  $2,1 \times 10^8$  m/s bzw.  $2,3 \times 10^8$  m/s, also bis 78 % der Lichtgeschwindigkeit. Es gilt:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{(2 \cdot m_0 eV (1 + \frac{eV}{2 \cdot m_0 c^2}))}} \approx \frac{h}{\sqrt{(2 \cdot m_0 eV)}} \quad (2.22)$$

mit der Planck-Konstante  $h$ , dem Impuls  $p$ , der Ruhemasse  $m_0$  und der kinetischen Energie  $eV$  des Elektrons und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$ .

Allen Methoden der TEM gemeinsam ist zunächst nur die Transmission von solch hoch-energetisch beschleunigten Elektronen durch eine Probe, deren Aufbau und Struktur dann anhand unterschiedlichster Signale quantitativ und qualitativ untersucht werden kann. Die Beschleunigungsspannungen sind meist von der Größenordnung mehrerer  $10^1$  keV, wie auch beim definitiv ersten erfolgreichen Prototypen im Jahre 1932 von Ernst Ruska mit Max Knoll [70–72]<sup>7</sup>, bis zu einigen  $10^2$  keV in heute üblichen Geräten, die sub-atomare Auflösungen ermöglichen können, siehe dazu auch die relativ aktuellen Übersichtsartikel [27, 77]. Scherzer [78, 79] konnte bereits zur Anfangszeit der TEM theoretisch zeigen, dass einfache magnetische Rundlinsen immer positive Aberrations-Koeffizienten  $C_s$  und  $C_c$  aufweisen<sup>8</sup>, was die

---

<sup>6</sup>1 pm entspricht  $10^{-12}$  m.

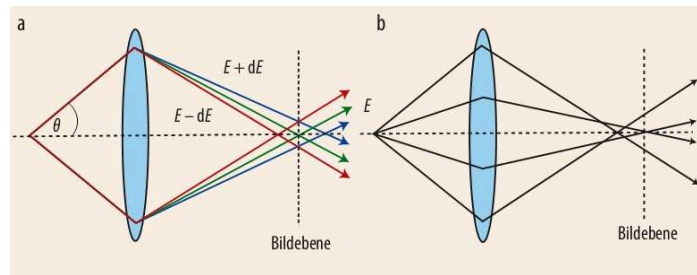
<sup>7</sup>Erfunden wohl von Leó Szilárd [73, 74], dann patentiert von Reinhold Rüdenberg bei Siemens 1931 [75, 76].

<sup>8</sup>Beide Aberrationskonstanten sind von der Größenordnung mm.

erreichbare Auflösung nach [44] zu

$$d \geq 0.64 \lambda^{3/4} C_s^{1/4} \quad (2.23)$$

begrenzt. Man sah den richtigen Weg zur Verbesserung der Auflösung vor einigen Jahrzehnten noch in Beschleunigungsspannungen bis zu mehreren MeV [80–82], um die Wellenlänge der Elektronen weiter zu verringern, da der Wert der maximal erreichbaren Auflösung in etwa dem Hundertfachen der Elektronenwellenlänge entspricht. Erfolgreicher war die Entwicklung und heute kommerzielle Verfügbarkeit von Korrektoren, sozusagen Brillen für Elektronen [83], zur Korrektur der sphärischen Aberration der Elektronenlinsen der Schlüssel zum verbesserten Auflösungsvermögen und Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was heutigen Geräten ein Auflösungsvermögen von unterhalb eines halben Å, also 50 pm, ermöglicht [84]. Außerdem filtern heute oftmals Monochromatoren gezielte Energiebereiche des Elektronenstrahls heraus und verringern damit auch den Einfluss chromatischer Aberration. Die Korrektur von Linsenfehlern, wie sie Abbildung 2.13 zeigt, hat in dieser Arbeit keine Rolle gespielt und wird daher nicht näher diskutiert. Für nähere Informationen sei beispielsweise der Artikel von Harald Rose [85] empfohlen, worin chromatische und sphärische Aberration und ihre Korrektur (nach Art des Hauses CEOS, Heidelberg) diskutiert werden.



**Abbildung 2.13:** Zur Veranschaulichung der üblichen Abbildungsfehler von elektromagnetischen Linsen die schematische Darstellung von *Chromatischer Aberration* in **a** und *Sphärischer Aberration* in **b** aus [83]. Im ersten Fall werden die Elektronen niedrigerer Energie bei gleichem axialen Abstand zur optischen Achse durch eine Linse stärker abgelenkt, während im zweiten Fall die Elektronen bei gleicher Energie mit größerem axialen Abstand eine stärkere Ablenkung erfahren. Insbesondere der zweite, sphärische Abbildungsfehler begrenzt in der Praxis die erreichbare Auflösung auf ein von der Wellenlänge der Elektronen deutlich entferntes, schlechteres Maß. Beide Aberrationen können jedoch durch mittlerweile kommerziell erhältliche Multipol-Linsensysteme aufwendig korrigiert werden.

Die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe sind vielfältig und eine erste Unterscheidung kann erfolgen durch:

- kohärente<sup>9</sup>, elastische<sup>10</sup> Streuung, (z.B. Beugung am Kristallgitter)

<sup>9</sup>Die Phasen kohärenter Wellen stehen in fester Beziehung zueinander.

<sup>10</sup>Elastische Prozesse beinhalten keinen Energieübertrag.

- inkohärente, elastische Streuung, (z.B. thermisch diffuse Streuung in HAADF-Methode im STEM, Fokus dieser Arbeit)
- kohärente, inelastische Streuung, (oftmals z.B. *Kikuchi*-Linien im Beugungsbild eines Kristalls, weil Beugung nach Streuung.)
- inkohärente, inelastische Streuung (wie die für Energieverlust-Spektroskopie (EELS) relevanten Elektronen).

Dabei basieren die üblichsten analytischen Methoden auf dem weniger wahrscheinlichen inelastischen Prozess. So wird der weitaus größte Teil der auf die Probe beschleunigten Elektronen des Primärstrahls keinen signifikanten Energieverlust erleiden, während nur eine relativ kleine Zahl einen Energiebetrag an die Probe überträgt. Darin enthalten ist jedoch ein für das Probenmaterial charakteristischer Anteil. Daraus ergibt sich die Möglichkeit spektroskopisch die Verteilung des Energieverlusts der transmittierten Elektronen zu bestimmen und so auf die Art und Häufigkeit der vertretenen atomaren Spezies in der Probe zu schließen. Diese Methode nennt man *EELS* (engl. *electron energy loss spectroscopy*).

Verwendet man zur weiteren Bildentstehung nur solche Elektronen, die zuvor einen speziellen Energieverlust erlitten haben, d.h. filtert man gezielt ein typisches Energie-Intervall heraus, so ermöglicht auch dies den Nachweis einer atomaren Spezies, für die der Energieverlust typisch ist. Dies ist das zugrunde liegende Prinzip der *EFTEM* (engl. *energy filtered transmission electron microscopy*).

Der erwähnte typische Übertrag der Energie erfolgt an die Elektronen der Atomhülle, die dann das Ionisationspotential überwinden, also die nötige Austrittsarbeit aufbringen können. So entstehen Sekundärelektronen, die aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie und kurzen mittleren freien Weglänge innerhalb des Materials ein quasi oberflächensensitives Signal liefern, was zumindest in Rasterelektronenmikroskopen (engl. *scanning electron microscope*, *SEM*) die wichtigste Abbildungsmethode darstellt.

Wenn im Anschluss an ein Auslösen der Platz eines solchen Elektrons in der Atomhülle durch ein Elektron höherer Energie der gleichen Atomhülle aufgefüllt wird, kann man dies von außen durch die Detektion eines Röntgenquants nachweisen, dessen Energie der Differenz zwischen energetischem Anfangs- und Endzustand des Elektrons entspricht, das den freigewordenen Platz aufgefüllt hat. Das ergibt eine weitere analytische Methode der TEM, namentlich *EDX*, *EDS* oder *EDXS* (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*).

Neben den angesprochenen Methoden entfalten auch weitere ihr analytisches Potential am effektivsten, wenn man ihr Signal ortsabhängig detektieren kann, d.h. wenn es gelingt den Ursprungsort des Signals möglichst genau zu bestimmen. Dies ist der immense Vorteil der *Raster-TEM* oder *STEM* (engl. *scanning transmission electron microscopy*), bei der eben nicht in paralleler Beleuchtung gearbeitet wird, sondern ein stark fokussierter, ein konvergenter Elektronenstrahl, zeilenweise über die Probe gerastert wird. Dies erlaubt, in gewissen Grenzen, die Zuordnung eines beliebigen Mess-Signals zur Position des fokussierten Strahls

im gleichen Zeitraum. Nach diesem Prinzip funktioniert die ringförmige Detektion von Elektronen, die vom Direktstrahl weg in teils verhältnismäßig hohe Winkelbereiche gestreut wurden, der in dieser Arbeit relevanten *HA-ADF*-Methode im *STEM*. Form und Größe des Detektors sind unveränderlich, während der Winkelbereich, in dem er eingesetzt wird, für verschiedene Anwendungsbereiche variabel ist.

Während der Unterschied in der Beleuchtung der Probe bereits den grundlegendsten Unterschied zwischen der konventionellen TEM und der STEM darstellt, also paralleler gegen konvergenten Elektronenstrahl, gibt es weitere, die beim Vergleich der beiden Betriebsarten deutlich werden. Heute sind die Bauarten sinnvoll in einem Gerät kombinierbar. Crewe verband die Prinzipien des TEM von 1932 und des bereits wenige Jahre später durch Manfred von Ardenne [86] realisierten STEM mit hervorragendem Vakuum, einer ausreichend intensiven Feldemissions-Kathode<sup>11</sup> als Elektronenquelle und dem ADF-Detektor, womit er einzelne Atome sehr hoher Kernladungszahl nachweisen und Hochauflösung demonstrieren konnte [5, 87].

### 2.4.1 Aufbau von TEM und STEM

Am äußeren Erscheinungsbild lassen sich TEMs, wie in Abbildung 2.14(a), und (S)TEMs, siehe Abbildungen 2.14(b) und 2.14(c), zunächst nicht voneinander unterscheiden, denn es handelt sich dabei heutzutage eigentlich nur um zwei Betriebsarten eines Gerätes, die prinzipiell beliebig nacheinander verwendet werden können. Lediglich einige wenige Hersteller (wie ehemals VG, jetzt Nion) produzieren Geräte, die nur für den STEM-Modus gedacht sind (engl. *dedicated STEMs*) und kompromisslos konstruiert werden können. Die meisten STEMs (wie von FEI, Zeiss, JEOL) können auch im TEM-Modus betrieben werden und viele TEMs können auch zu STEMs aufgerüstet werden.

Unabhängig vom Betriebsmodus sind einige Bestandteile, schematisch in 2.15 gezeigt, in TEMs unabdingbar. So wird zunächst eine Elektronenquelle benötigt, die einen möglichst stabilen Strom von Elektronen liefert. Hier werden konventionell meist geheizte Wolframdrähte (Filamente) oder Kristalle aus LaB<sub>6</sub> verwendet, aus denen rein thermisch Elektronen heraus gelöst und anschließend mit der gewünschten Spannung, meist zwischen 80 kV und 300 kV, beschleunigt werden. Die geringere Austrittsarbeit von LaB<sub>6</sub> gegenüber W ist hier von Vorteil, denn die Betriebstemperatur ist geringer. Die Energieverteilung des resultierenden Elektronenstrahls weist aufgrund der thermischen Emission eine Breite von einigen eV auf, was besonders dann störend ist, wenn aus der Energieverteilung quantitative Informationen über die Probe gewonnen werden sollen, wie bei *EELS* oder *EFTEM*, oder wenn man den Einfluss der chromatischen Aberrationen vermeiden will.

---

<sup>11</sup>Die Verwendung einer FEG als intensive Quelle war der Verdienst von Albert Crewe in den 1960er Jahren und diese Entwicklung verhalf dann dem prinzipiell bereits alten STEM zum Durchbruch, da damit genügend Elektronen im fokussierten Strahl die Probe erreichen und auf einem ringförmigen Dunkelfeld-Detektor ein messbares Signal erzeugen konnten.





(a) Jeol JEM3010 TEM, wie am WZMW der Philipps-Universität Marburg.



(b) (Für den STEM-Modus) Unkorrigiertes FEI Titan 80/300 TEM/STEM-Gerät am IFP der Universität Bremen.



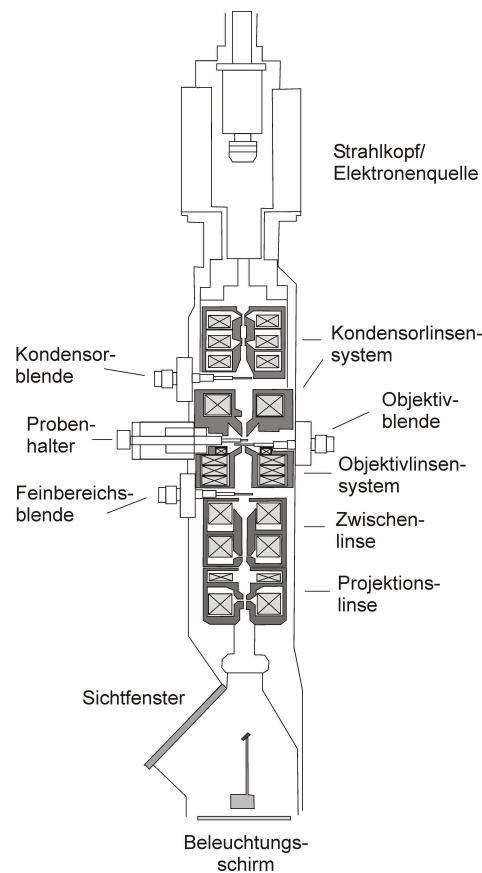
(c) Unkorrigiertes Jeol JEM2200FS TEM/STEM-Gerätes der HU Berlin.

**Abbildung 2.14:** Moderne TEMs, die zu dieser Arbeit beitrugen, sehen sich prinzipiell sehr ähnlich, unterscheiden sich aber im Detail.

Besser eignen sich daher Feldemissionskathoden (*FEGs*, engl. *field emission guns*), meist aus  $\text{ZrO/W}$ , woraus die Elektronen mit Hilfe eines starken elektrostatischen Feldes leichter ausgelöst werden können, was ihre thermische Energieverteilung verkleinert. Dies ist bei sogenannten *cold FEGs* am Besten, denn sie werden ohne Aufheizen bei Raumtemperatur betrieben und die Breite der Energieverteilung fällt bis auf unter  $0,4\text{ eV}$ , was für die Quantifizierung mittels EELS sehr förderlich ist [88]. Darüber hinaus liefern diese eine etwa drei Größenordnungen höhere Stromdichte und eine längere Betriebsdauer, erfordern aber ein deutlich besseres Vakuum.

Die von der Quelle ausgehenden und anschließend beschleunigten Elektronen durchlaufen dann das erste System elektromagnetischer Linsen, das Kondensorlinsensystem, in dem die wichtigsten Strahlparameter entschieden werden, mit dem Ziel möglichst hohen Strom in einem möglichst kleinen Strahldurchmesser zu vereinen. Hier ist es für die Gesamtintensität von Vorteil, wenn mit der Kondensorblende möglichst wenig vom Strahl abgeschnitten wird. In der Probe, welche mit einem entsprechenden Halter zwischen den Linsen des Objektivlinsensystems positioniert ist, finden anschließend die zahlreichen Wechselwirkungen der Strahlelektronen mit den Elektronen und Kernen der Probenatome statt, deren resultierende Signale dann entsprechend detektiert und verwendet werden können.

Nach der Probe, in der hinteren Brennebene der Objektivlinse, befindet sich die Objektivblende, mit der man die Möglichkeit hat, den Winkelbereich der weiter verwendeten, durch die Probe transmittierten und gestreuten Elektronen einzuschränken. In dieser Ebene im Mikroskop treffen sich all jene Elektronen in einem Punkt wieder, die im gleichen Winkel aus der Probe ausgetreten waren. Der zugrunde liegende Mechanismus der Beugung von

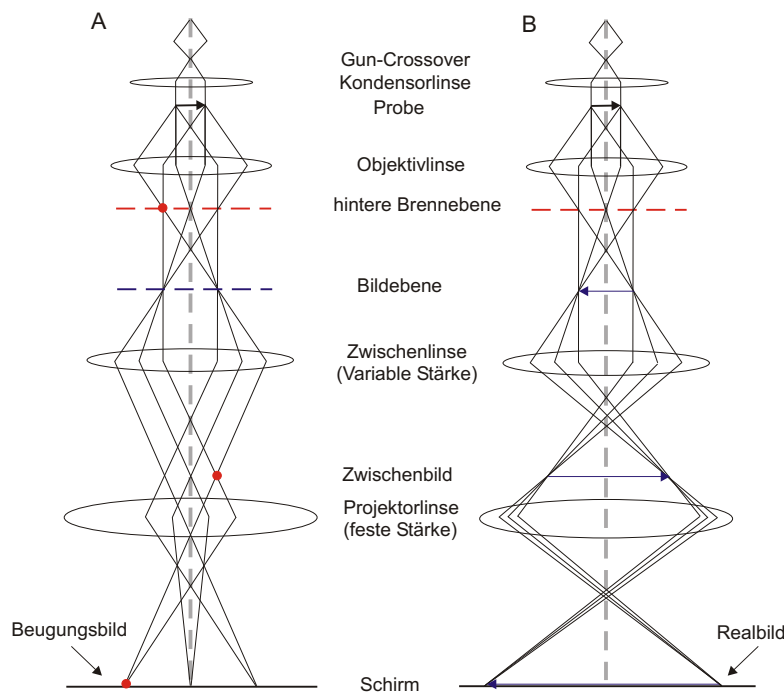


**Abbildung 2.15:** Schematischer Aufbau eines TEMs für konventionelle Abbildungsmethoden [25].

Elektronen und der Informationsgehalt der entstehenden Bragg-Reflexe wurde in Abschnitt 2.2.1 bereits diskutiert. Auf der Selektion eines von dem des transmittierten Direktstrahl ungleichen Winkels basiert die Methode der *konventionellen Dunkelfeld-TEM*, siehe dazu auch Situation A in Abbildung 2.16, in der man sogenannten Amplituden-Kontrast beobachten kann, der auf einer Variation der Amplitude der Elektronenwelle basiert. Bei geschickter Wahl des zur Abbildung beitragenden Reflexes lässt sich zeigen, dass die Kontraste verschiedener Materialien in kinematischer Näherung als Verhältnis von Struktur Faktoren verstanden werden können, was die Quantifizierung chemischer Komposition gestattet [29, 39, 40].

Wird durch die Objektivblende nicht nur ein vom Direktstrahl weg gebeugter Reflex ausgewählt, sondern werden gemeinsam mit dem Direktstrahl mehrere der nächsten Bragg-Reflexe zur Abbildung verwendet, so kommt es zur Interferenz jeder Elektronenwelle und der beobachtbare Kontrast basiert auf einer Variation der Phasenverhältnisse. Dieser Phasenkontrast kann selbst in unkorrigierten TEMs, wie dem JEM3010 in Abbildung 2.14(a), zur Erstellung von hoch aufgelösten *HRTEM*-Bildern verwendet werden, in denen die Atomsäulen eines in Zonenachse orientierten Kristalls klar erkennbar sein können.

Die nächste wichtige Ebene im Mikroskop ist die Bildebene, auf deren Höhe sich die Feinbereichsblende befindet (auch SAD-Blende, engl. *selected area diffraction*), mit deren Hilfe man nun nicht den zur weiteren Abbildung relevanten Winkelbereich einschränken kann, sondern den Ortsbereich der Probe, von dem aus transmittierte Elektronen zur Bildentstehung beitragen. Die beiden beschriebenen Blendenfunktionen bleiben unabhängig vom weiteren Abbildungsverfahren erhalten, denn nicht die Anregung der Objektivenlinsen wird variiert, sondern die Spulenströme des folgenden Linsensystems, namentlich das Zwischenlinsensystem. Allein damit hat man sehr einfach die Möglichkeit entweder die Beugungsebene, also hintere Brennebene mit der Objektivenblende oder die Bildebene mit der Feinbereichsblende zur Abbildung zu bringen, indem das jeweilige Abbild in die Bildebene des Projektionslinsensystems gebracht wird, das davon ein stark vergrößertes Abbild auf einem Fluoreszenzschirm oder einer CCD-Kamera erzeugen kann.

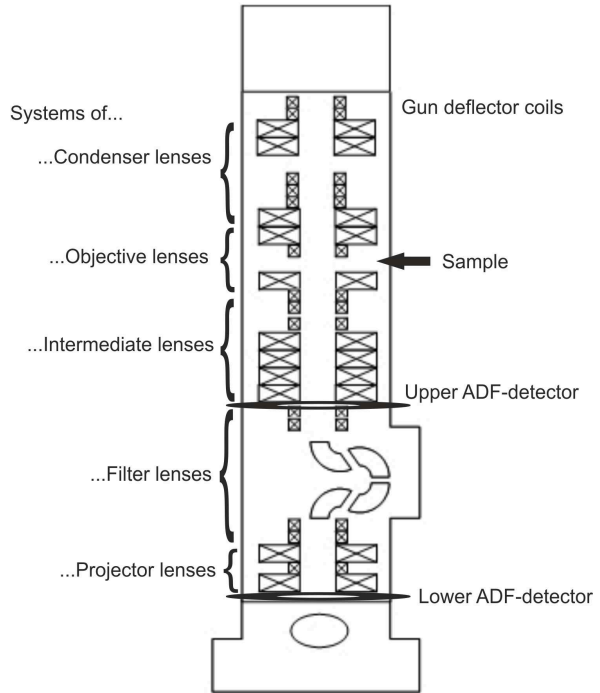


**Abbildung 2.16:** Möglichkeit der verschiedenen Abbildungen in konventioneller TEM. In Situation A bringt die Zwischenlinse der Projektionslinse ein Beugungsbild, in Situation B hingegen ein Zwischenbild des Objekts zur stark vergrößerten Abbildung auf dem Schirm.

Abbildung 2.16 zeigt schematisch die Strahlengänge dieser zwei unterschiedlichen Abbildungsarten konventioneller TEM. Sie unterscheiden sich lediglich in der Anregungsstärke des Zwischenlinsensystems, ermöglichen damit aber grundlegend verschiedene Untersuchungsmethoden. Diese liefern komplementäre Informationen über den Realraum der Probe und das

Beugungsbild kristalliner Proben enthält wertvolle Informationen über Periodizitäten und Abweichungen davon. Beiden Varianten gemeinsam ist die Beleuchtung der Probe mittels parallelem Elektronenstrahl.

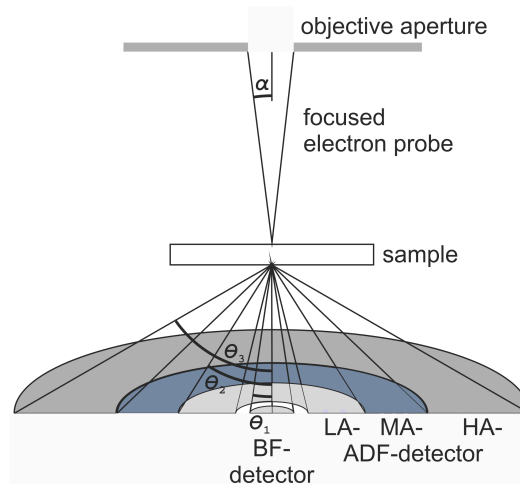
**Abbildung 2.17:** Schematischer Aufbau des JEM2200FS STEMs nach [89]. An das den Strahl formende Kondensorliniensystem schließt sich das Objektivliniensystem an, das den Strahl auf die Probe fokussiert. Das System von vier Zwischenlinsen dient der rotationsfreien Abbildung im TEM-Modus und stellt im STEM-Modus die Kameralänge bzw. den Winkelbereich des ADF-Detektors ein. Bei der Abbildung mittels unterem ADF-Detektor passieren die Elektronen außerdem noch den Omega-Filter und das Projektionsliniensystem.



Anders funktioniert die Illumination der Probe im STEM, wo durch das Kondensorliniensystem und den oberen Teil der Objektivlinse ein konvergenter Strahl geformt wird, der systematisch zeilenweise auf der Probe geführt wird. Dafür wird der Strahl nicht einfach verkippt, um den gewünschten Probenbereich abzurastern, sondern er wird bereits oberhalb der Objektivlinse verschoben (in der Kondensorlinse mittels der CL-A1- und CL-A2-Linsen im JEM2200FS, schematisch in Abbildung 2.17). Damit sind die Bedingungen für den geformten Strahl für alle Positionen auf der Probe gleich, ohne dass die Form des Strahls beeinträchtigt wird. Durch die Objektivblende<sup>12</sup> wird hier nun der Konvergenzwinkel  $\alpha$  des Strahls bestimmt, siehe Abbildung 2.18. Im Anschluss an die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe wird für die Abbildung theoretisch keine weitere elektromagnetische Linse mehr benötigt, worin ein deutlicher Unterschied zur konventionellen TEM liegt. Im STEM wird mit einem beliebigen Detektor ein Signal gemessen und der Bildposition ( $x_B, y_B$ ) zugeordnet, während sich der Strahl an der Position ( $x_P, y_P$ ) auf der Probe befindet. Für die Positionen auf der Probe wählt man den zu untersuchenden Bereich aus, dessen Kantenlänge prinzipiell beliebig, meist von der Größenordnung  $\mu\text{m}$  bis  $\text{nm}$ , also  $10^{-6}\text{ m}$  bis  $10^{-9}\text{ m}$ ,

<sup>12</sup>Als Objektivblende dient im STEM-Betrieb die Kondensorblende des TEMs. Die Objektivblende des TEMs wird im STEM-Betrieb nicht verwendet.

sein kann und im Bild übliche Auflösungen zwischen  $512^2$  und  $2048^2$  Strahlpositionen, bzw. Pixeln liegen.



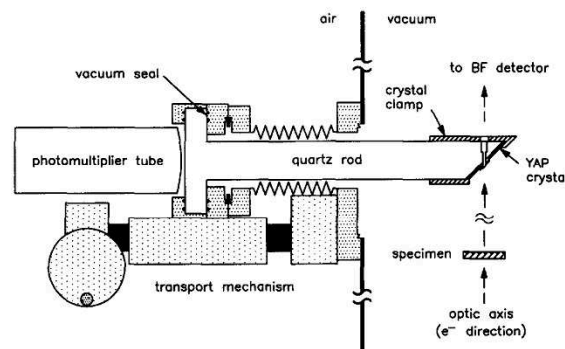
**Abbildung 2.18:** Abbildungsmodi und charakteristische Größen im STEM: der Strahl wird durch elektromagnetische Rasterspulen in x- und y-Richtung verschoben und durch die Objektivlinse fokussiert. Sein Konvergenzwinkel  $\alpha$  wird durch die Objektivblende bestimmt. Für Hellfeld-Abbildungen detektiert der *Brightfield*-Detektor Streuung und Beugung in kleinen Winkeln  $\theta_1$  bis zur Größe des Strahlkonvergenzwinkels  $\alpha$ . Darüber hinaus kann ein ringförmiger Dunkelfeld(ADF)-Detektor bei verschiedenen Kameralängen genutzt werden, um unterschiedliche Winkelbereiche zu detektieren: kleine und mittlere Winkelbereiche sind noch stark kohärent, bei hohen Winkeln ab etwa 50 mrad, bzw. für inkohärente Abbildungsbedingungen ab dem Dreifachen des Konvergenzwinkels  $\alpha$  spricht man von einer *high angle*-ADF-Abbildung. Darunter sind die Übergänge fließend zu mittleren und kleinen Streuwinkeln für *mid angle*-ADF- und *low angle*-ADF-Abbildung.

Um in einem STEM ein Dunkelfeld zu erhalten, wird die gestreute Intensität auf einem ringförmigen Detektor gemessen, der sich in der beschriebenen Beugungsebene befindet. Durch Variation der Kameralänge am Mikroskop mittels Zwischenlinsensystem, also der Entfernung zum scheinbaren Ursprung der Elektronen in der Probe, kann der zu den realen Maßen des Ringdetektors gehörige Streuwinkelbereich geändert werden. Für HAADF-Abbildungen, die Z-Kontrast zeigen, also eine deutliche und in erster Näherung einfache Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der durchschnittlichen Kernladungszahl  $Z$  des Materials, ist der Innenwinkel des Detektors typischerweise auf ca. 50 mrad (etwa  $3^\circ$ ) oder größer zu setzen, was bessere Inkohärenz der detektierten Elektronen, aber deutlich weniger Intensität bedeutet. Der Außenwinkel ist in der Regel durch ein festes Verhältnis von Innen- zu Außenradius vom Innenwinkel abhängig, sofern keine anderen Bauteile im Mikroskop den Detektor abdecken. Neben der genannten Größenordnung des Winkels hat sich außerdem als Faustregel etabliert, mindestens das Dreifache des Strahlkonvergenzwinkels als Detektor-Innenwinkel zu verwenden, damit inkohärente Abbildungsbedingungen gewährleistet sind [90] und man einen von

der Kernladungszahl  $Z$  abhängigen Kontrast in den Dunkelfeldern erwarten kann, sofern nicht andere Effekte, wie Verspannung [23] oder Orientierung [91–93], eine Rolle spielen.

### 2.4.2 Aufbau und Funktionsweise des ADF-Detektors

Für die in dieser Arbeit angestrebten Untersuchungen auf absoluter Intensitätsskala ist es sinnvoll die Funktionsweise des verwendeten Detektorsystems zu verstehen. Obwohl die erhaltenen Dunkelfeld-Abbildungen den gleichen Eindruck machen, wie es konventionelle Dunkelfelder tun, liegt ihnen doch ein grundlegend anderer Bildentstehungs-Mechanismus zugrunde. Bereits die diskutierte sukzessive Beleuchtung mit dem nicht parallelen Elektronenstrahl auf der Probe ist am fertigen Bild meist nicht mehr erkennbar, sollte aber im Hinterkopf behalten werden. Wie nun aus den in hohe Winkelbereiche gestreuten Elektronen auf dem Detektor ein Intensitätswert im Bild wird, ist meist nicht sofort klar und soll daher hier kurz beleuchtet werden.



(a) Schema eines typischen ADF-Detektors aus [94]



(b) ADF-Detektor Modell 3000 von Fishione [95].



(c) ADF-Detektor Modell 806 von Gatan [96].



(d) Beschichtete Quarkristallzylinder für ADF-Abbildung [97].

**Abbildung 2.19:** Aufbau und typische Bauarten von ADF Detektoren zur Verwendung in STEMs. Häufig ist die Szintillator-Fläche schräg zur optischen Achse und zum Lichtleiter orientiert. In der Regel befindet sich mittig eine zylinderförmige Aussparung zur ungestörten Transmission des Strahls zu weiteren Instrumenten.

Heute sind fast alle gängigen ADF-Detektoren (siehe Abbildung 2.19) nach dem gleichen Prinzip aufgebaut, wie es Kirkland 1996 [94] beschrieb und es hier in Abbildung 2.19(a) [94] wiedergegeben ist. Dabei ist die Richtung des Elektronenstrahls von untergeordnetem Belang, meist von oben nach unten in kombinierten TEM/STEM-Geräten und von unten nach oben in einigen Geräten rein für den Betrieb als STEM. Der Detektor befindet sich aber natürlich in Strahlrichtung immer in der Beugungsbildebene hinter der zu untersuchenden Probe, so dass nach dortigen Wechselwirkungen die Elektronen auf die Detektorfläche treffen können, die eine Aussparung aufweist. Je nach eingestellter Kameralänge können die Winkel, die kleiner als der Innenwinkel des Detektors sind, zum Durchlass des Direktstrahls und aller inneren, von kohärenten Wechselwirkungs-Mechanismen dominierten Beugungsreflexen verwendet werden. Insbesondere letztere würden den inkohärenten Charakter von HAADF-Abbildungen beeinflussen.

Der Detektor besteht in der Regel nicht, wie oftmals vermutet, aus einem Halbleiter-Material wie Si, Ge oder GaAs, in dem durch ein absorbiertes Elektron hoher Energie viele Elektronen-Loch-Paare erzeugt und über einen p-n-Übergang getrennt als Strom gemessen werden. Statt dessen wird die Energie eines Elektrons auf der Detektorfläche genutzt, um einen Szintillator zur Emission von Photonen anzuregen. Diese werden durch einen Lichtleiter aus der Mikroskopsäule heraus zu einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV, auch PMT für engl. *photo multiplier tube*) geführt, der die Energie der Photonen in einer Photokathode zur Freisetzung vieler Elektronen nutzt, die dann durch Vervielfachung zu einem messbaren Spannungssignal führen, das ein angeschlossener Vorverstärker mit A/D-Wandler als digitales Signal an die verwendete Software weitergeben kann.

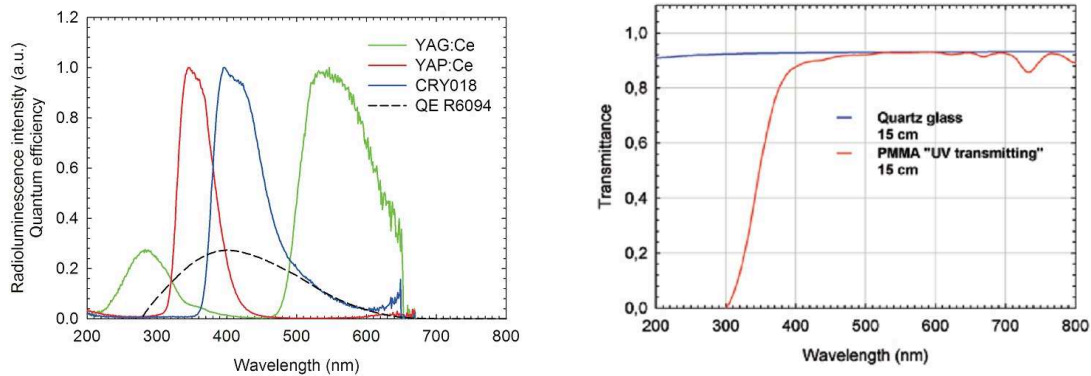
### Einfluss des verwendeten Szintillators

Um zur Auswertung Intensitätswerte zu erhalten, die man auf quantitative Weise auffassen, interpretieren und verstehen kann, lohnt es sich doch, die Schritte der Detektion noch einmal im Detail durchzugehen. Dabei beginnt der Prozess der Detektion mit einer Position des fokussierten Elektronenstrahls auf der Probe, von der dann, abhängig von Proben-Material, -Dicke und -Struktur mehr oder weniger Elektronen in hohe Winkel auf den Detektor gestreut werden. Das über den Zeitraum der Verweildauer des Strahls integrierte Ausgangssignal wird als Intensität diesem Bildpunkt zugeordnet. Die auf den Detektor gestreuten Elektronen, ganz gleich durch welchen Prozess im Detail, geben ihre kinetische Energie an das Szintillatormaterial ab, welches dann innerhalb einer kurzen Abklingzeit durch ungerichteten Aussenden von Photonen wieder in seinen Grundzustand übergeht. Die energetische Verteilung der Photonen ist dabei charakteristisch abhängig vom verwendeten Szintillatormaterial, aber keinesfalls monochromatisch, und auch die Abklingzeit, nach der der Szintillator keine nennenswerte Intensität mehr abgibt, ist materialspezifisch.

Übliche Szintillatoren waren bis in die 1990er Jahre hinein, traditionell durch die Teilchenphysik bedingt, aus (Fluor enthaltenden) Plastikmaterialien oder Beschichtungen mittels Phosphor-Pulver. Besonders Plastikmaterialien weisen zwar sehr kurze Abklingzeiten von



wenigen Nanosekunden<sup>13</sup> auf, reagieren aber empfindlich auf hohe Stromdichten durch Elektronenbeschuss und degradieren dauerhaft [98]. Schichten aus Phosphor-Pulver sind zwar beständiger, sind jedoch problematisch, weil sie wegen ihrer Granularität üblicherweise nicht ausreichend gleichmäßig aufgetragen werden können, was zu starken Intensitätsschwankungen führen kann [99], die in der extremen Dickenabhängigkeit der Lichtausbeute in Phosphorzintillatoren begründet liegt [100]. Wegen dieser Nachteile wurde zunächst für Elektronendetektoren zur Anwendung im Rasterelektronenmikroskop (SEM, engl. *scanning electron microscope*) nach besseren Alternativ-Materialien gesucht und in Yttrium-Verbindungen gefunden, die als schnelle Szintillatoren für SEMs geeignet waren. Man fand *Yttrium-Aluminium-Granat* ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , kurz YAG) als geeignet, da beständiger und in der Abklingzeit mit einer Konstante von 70 ns nur eine Größenordnung langsamer als die beliebten Plastikmaterialien [101], und *Yttrium-Aluminium-Perowskit* ( $\text{YAlO}_3$ , kurz YAP) [102] mit einem Wert von nur 25 ns. Beide zeigen den Vorteil, sich als relativ großer Einkristall von einigen Zentimetern Ausmaßen herstellen zu lassen, woraus Detektoren beliebiger Form ausgeschnitten werden können.



(a) Emissions-Charakteristik der typischen Szintillatormaterialien [103].

(b) Transmissions-Charakteristik von Quarz-Glas und einem weiteren kommerziellen Material [104].

**Abbildung 2.20:** Kommerziell erhältliche Szintillatoren und Lichtleiter zeigen mittlerweile besonders gut aufeinander und auf die Effizienz des PMT abgestimmte spektrale Eigenschaften, wie hier von der Firma Crytur. Der obere Detektor des JEM2200FS der HU Berlin verwendet YAP:Ce als Szintillator.

Durch weitere Verbesserungen in der Herstellung und Dotierung mit Cer zeigte kristallines YAG im Vergleich zu üblichen Phosphor-Beschichtungen bald die wesentlich einheitlichere Intensitätsverteilung, eine um 50 % - 90 % bessere Abklingkonstante und die vierfache Lichtausbeute [99]. Heute erreichen YAG und YAP pro keV Elektronenenergie eine Ausbeute von 35, bzw. 25 Photonen [104]. Jedoch kommt es bei Elektronenabsorption eines Szintillators nicht ausschließlich auf die gesamte Lichtausbeute an, sondern auch auf deren spektrale

<sup>13</sup>Nanosekunden sind  $10^{-9}$  s.



Verteilung, gezeigt in Abbildung 2.20(a). Da nun YAG mit dem Wellenlängenbereich des Maximums seiner Emission bei 550 nm deutlich neben dem Absorptionsmaximum bei 400 nm von in PMTs üblichen Bialkali- Photokathoden liegt, wurde die Verwendung von YAP, das sein Maximum bei 370 nm aufweist, empfohlen [94], obwohl die Re-Absorption seines eigens emittierten Lichts mit 24 % deutlich über dem Wert von 9 % in YAG liegt. Aktuelle Untersuchungen beschäftigen sich weiterhin mit dem Emissionsverhalten der beiden Materialien in Abhängigkeit von Art und Konzentration des verwendeten Dotier-Atoms, wobei sich durch Ko-Dotierung mit einer weiteren Atomsorte neben Ce die Abklingzeit des Szintillators auf 20 ns weiter verkürzen lässt [105] und noch immer Herstellungs- und Präparationsverfahren gesucht werden, um die Szintillatoreigenschaften durch Ausschluss von Verunreinigungen weiter zu optimieren [106].

### Photokathode, PMT und elektronische Verarbeitung

Das auf die beschriebene Art vom Szintillator erzeugte Licht wird ungerichtet in alle Raumrichtungen emittiert und kann daher nicht vollständig zur Signalverarbeitung weitergeleitet werden. Vielmehr ist damit zu rechnen, dass ca. 50 % der erzeugten Photonen ungenutzt bleiben, da sie vom Szintillator nicht in Richtung Lichtleiter fliegen. Dieser Umstand ist im Gegensatz zur Transmissions-Charakteristik, exemplarisch in Abbildung 2.20(b), kaum zu verbessern und ist wohl auch fast unabhängig davon, ob die Szintillationsfläche senkrecht zur optischen Achse orientiert ist, wie beim ADF-Detektor in Abbildung 2.19(c), oder um 45° geneigt zu optischer Achse und Lichtleiter, wie beim ADF-Detektor in Abbildung 2.19(b). Üblicherweise sind die Lichtleiter, wie auch in [94] vorgeschlagen, mit einer Al-Beschichtung versehen, die dabei hilft den Photonenverlust mittels Totalreflexion zu verringern.

An den Lichtleiter schließt nun der PMT mit seiner Photokathode an, aus der durch den äußeren Photoeffekt Elektronen gelöst werden. Dieser Effekt wurde kurz nach seiner Entdeckung bei Beleuchtung durch ultraviolettes Licht auch für sichtbare Wellenlängen mit den Alkalimetallen Na und K gezeigt, und die Zugabe von Cs ermöglichte die Erweiterung des spektralen Sensitivitätsbereiches in Richtung langwelligeren Lichts. Solche gemischten Kathodenmaterialien, sogenannte Bialkali-Photokathoden, werden bis heute verwendet und für die verschiedenen Kombinationen mit Fenstermaterialien sind Spektrum-Nummern von S1 bis S40 vergeben, wobei bislang kein Material oberhalb einer Wellenlänge von 1700 nm detektiert.

Die aus der Photokathode ausgelösten Elektronen werden durch ein elektrostatisches Feld zur ersten von meist 8-14 Dynoden beschleunigt, wo sie durch den Übertrag ihrer kinetischen Energie viele Sekundärelektronen auslösen, die wiederum zur folgenden Dynode beschleunigt werden. Durch die 8-14 fache Wiederholung dieses Verstärkungsprozesses wird das geringe Eingangssignal deutlich verstärkt. Der gesamte Verstärkungsfaktor (engl. *gain*) ist von außen über die Einstellung der angelegten Hochspannung steuerbar (Größenordnung von typischerweise wenigen Kilovolt), die über Widerstände meist gleichmäßig zwischen allen Dynoden

verteilt wird. Dieser *gain* dient in der Praxis zur Regelung des Kontrasts des aufgenommenen Bilds und wird dementsprechend mit *Contrast* bezeichnet.

Das Ausgangssignal des Photomultiplier wird an einen nachfolgenden Vorverstärker weitergegeben, der aus dem Photostrom ein messbares Spannungssignal erzeugt. Durch Anlegen einer Vorspannung am Ausgangssignal wird im gemessenen Bild die Helligkeit oder *Brightness* eingestellt, die den Schwarzwert des Bilds verschiebt. Abschließend wird das (verschobene und verstärkte) Signal an den A/D-Wandler der bildverarbeitenden Software übergeben, wo für üblicherweise eine Auflösung von 16 Bit verwendet wird, also  $2^{16} \approx 65 \times 10^3$  verschiedene Intensitätswerte digitalisiert werden können.

**Zusammenfassung** Dieses Kapitel hat damit nun eine umfassende Grundlage zum besseren Verständnis der weiteren Arbeit gegeben. Relevante Aspekte der Festkörperphysik wurden für die III/V-Halbleiter wiederholt, die Wechselwirkung der Strahl-Elektronen mit den Atomen der Probe und die für Simulationen wichtigen theoretischen Konzepte diskutiert. Die Rolle der genauen Atompositionen für die Streuintensität, insbesondere im Rahmen der sogenannten Huang-Streuung, konnte erläutert werden. Zuletzt waren Aufbau und Funktionsweise von TEM- und STEM-Geräten allgemein, sowie von den für die Arbeit zentralen ADF-Detektoren Gegenstand der Diskussion, so dass nun im Folgenden die methodischen Vorgehensweisen detailliert erläutert werden können.

## 3 Methodik

Für die experimentellen Abbildungen dieser Arbeit wurde fast ausschließlich ein unkorrigiertes Mikroskop der Firma JEOL verwendet. Das JEM2200FS, bereits gezeigt in 2.14(c) und im Aufbau skizziert in Abbildung 2.17, ist ein üblicherweise bei 200 kV Beschleunigungsspannung betriebenes Kombinationsgerät für TEM- und STEM-Modus. Es ist ausgerüstet mit einer Schottky-Typ-Feldemissionskathode aus ZrO/W(100) zur Erzeugung eines stabilen intensiven Elektronenstrahls von 0,5 nA in einem 1 nm-Strahl, einem  $\Omega$ -förmigen Energiefilter in der Säule für spektroskopische Aufnahmen bei einer Energieauflösung von bis zu 0,7 eV und mit bis zu zwei ADF-Detektoren für Dunkelfeld-Abbildungen. Der Strahldurchmesser im STEM-Modus beträgt bis zu 0,14 nm, die Punktauflösung erreicht im Idealfall 0,19 nm. Die Werte der strahlformenden Objektivlinse für die sphärische Aberrationskonstante  $C_s$  beträgt 0,5 mm, die der chromatischen Aberration  $C_c$  1,1 mm.

Der untere ADF-Detektor, beschichtet mit einem Phosphor-Szintillator, hat einen realen Innenradius von 3 mm und einen Außenradius von 8 mm (Verhältnis also 1:2.67) und wird typischerweise bei Kameralängen  $CL$  zwischen 4 cm und 8 cm betrieben, hauptsächlich bei  $CL = 8\text{ cm}$ . Der obere ADF-Detektor hingegen verwendet mit Cer dotiertes YAG als Szintillationsmaterial und wird sinnvollerweise zwischen  $CL = 40\text{ cm}$  und  $CL = 150\text{ cm}$  betrieben. Eine Kameralänge von  $CL = 60\text{ cm}$  hat sich als für viele Anwendungszwecke praktikabel erwiesen. Die realen Ausmaße des Detektors sind 0,3 mm Innen- und 8 mm Außenradius (Verhältnis 1:26.7). Die Kenndaten der Detektoren des doppelt korrigierten Mikroskops in Marburg sind ähnlich: Der obere Detektor verwendet ebenfalls einen Cer-dotierten YAG-Einkristall mit Innenradius 0,3 mm und Außenradius 8 mm, der untere dagegen YAP, mit Innenradius 4 mm und Außenradius 16 mm. Die empfohlenen Kameralängen sind bei beiden Geräten identisch.

Bevor die Rolle des ADF-Detektors für die Quantifizierung von HAADF-Intensitäten genauer diskutiert wird, sollen die Probenpräparation erläutert und die zur quantitativen Auswertung übliche Vorgehensweise und die dabei notwendigen Parameter beschrieben werden. Die Simulationsverfahren, die zur Erstellung von Referenzdaten für die Auswertung dienen, werden unter praktischen Gesichtspunkten verglichen.

### 3.1 Quantifizierung von Z-Kontrast auf absoluter Skala

In HAADF-Abbildungen ist eine qualitative Interpretation der Probenstruktur (in Hochauflösungsbildern meist) intuitiv möglich [107]. Recht schnell wurde die Abhängigkeit der

Streuintensität einer Atomsäule von ihrer Durchschnitts-Kernladungszahl  $Z$  festgestellt, die je nach detektiertem Winkelbereich mit  $Z^{3/2}$  bis  $Z^2$  ansteigt [5–7, 35, 108], aber auch abhängig sein kann von der Probendicke [109]. Aus dieser  $Z$ -Abhängigkeit leitet sich die populäre Bezeichnung *Z-Kontrast* ab, denn damit ist es einfach, (schwere) einzelne Atome auf leichtem Hintergrund-Material zu sehen und zwischen verschiedenen Atomsorten zu unterscheiden, auch auf quantitative Art und Weise. So können Grenzen zwischen verschiedenen Materialien qualitativ [110] und quantitativ [111, 112] charakterisiert werden. Neben einem Verspannungskontrast, der zusätzlich zu chemischem  $Z$ -Kontrast auftreten kann, reichen die Beobachtungen von „untypischem“ HAADF-Kontrast bis hin zu kontra-intuitiven Beobachtungen an Ga(NAs), worin eine Intensität beobachtet wurde, die in Simulationen auf zusätzliche Atome an energetisch günstigen Zwischengitterplätzen im Mischkristall hinweist [113–115]. Durch unterstützende Simulationen können solch verschiedene Effekte voneinander getrennt beurteilt und ihre Relevanz gegeneinander abgewogen werden.

Die Auswertung der HAADF-STEM-Bilder nicht nur qualitativ, sondern möglichst quantitativ durchzuführen wird mit zunehmender Komplexität der Strukturen wichtiger und interessanter. Ein Vergleich mit Simulationen, deren Intensitätsskala intrinsisch quantitativ ist, verspricht viele weitergehende Informationen über die beobachtete Struktur. Dabei sollte zumindest der experimentelle Kontrast in den Simulationsergebnissen reproduziert werden, besser noch eine gemeinsame absolute Intensitätsskala, auf der der einfallende Strahl die Intensität 1,0 hat. Mit der Einführung eines konstanten Skalierungsfaktors konnten simulierte und experimentelle Intensitäten auf eine Intensitätsskala gebracht werden, während eine Diskrepanz im Bildkontrast verschiedener Materialien bzw. unterschiedlicher Atomsäulen damit aber nicht überwunden wurde. Ein erfolgreicher Umweg war beispielsweise eine Skalierung der experimentellen Intensität auf das Intervall  $[0, 1]$  [116] oder die Subtraktion der Hintergrundintensität im Bild [12]. Eine erfolgreiche Reduktion des simulierten Kontrasts bis hin zum experimentell beobachtbaren Wert gelingt außerdem durch zusätzliche Inkohärenz des simulierten Elektronenstrahls, wie durch *räumliche Inkohärenz* durch die Einführung einer endlich großen virtuellen Quelle des Elektronenstrahls oder durch *zeitliche Inkohärenz*, wie die Berücksichtigung von Fluktuationen des Objektivlinsenstroms oder der Hochspannung, was einer Aufweitung des Fokuspunkts entspricht.

Die vielversprechendste Methode für den quantitativen Vergleich hochaufgelöster HAADF-STEM-Bilder mit Simulationen stammt von LeBeau und Stemmer [15], deren Methode auch dieser Arbeit zugrunde liegt und hier kurz beschrieben werden soll. Ihre Idee besteht darin, statt einer künstlich eingeführten Skalierung die experimentell gefundenen Intensitätswerte  $I_{exp}$  auf die experimentelle Intensität des einfallenden Elektronenstrahls  $I_{beam}$  zu normieren. Zusätzlich werden beide Werte um die gefundene Hintergrundintensität  $I_{offset}$  korrigiert, die durch die *Brightness*-Einstellung einen Offset, eine konstante Verschiebung des Signals am Vorverstärker verursacht. Mit

$$I_{abs} = \frac{I_{exp} - I_{offset}}{I_{beam} - I_{offset}} \quad (3.1)$$

kann die Intensität jedes Bildpunktes quantitativ auf eine absolute Intensitäts-Skala normiert werden. Experimentelle Werte werden damit ausgedrückt als Anteil an der einfallenden Strahlintensität. Diese sind damit direkt vergleichbar mit entsprechend zuverlässigen Simulationen, worin die Strahlintensität von vornherein den Wert 1 hat. Übereinstimmung wurde gefunden mit den Intensitäten aus *Frozen-Phonon*-Simulationen für unterschiedliche Atomsäulen des  $\text{SrTiO}_3$ -Kristalls und Probendicken bei Berücksichtigung der räumlichen Inkohärenz mittels Faltung der Simulation mit einer Gauß-Funktion [16]. Diese kann in der Praxis empirisch bestimmt werden und führt zu einer Umverteilung der Intensität von den Peaks der Atomsäulen einer Einheitszelle in die Bereiche dazwischen. Während dies kombiniert mit der Simulation von bereits vier FP-Konfigurationen für relativ große Dickenbereiche bis 100 nm genügt, führen Blochwellen-Simulationen bereits ab 20 nm zu verminderter Intensität, da darin mehrfache Streuereignisse vernachlässigt werden.

Die zur absoluten Skala normierte Intensität  $I_{abs}$  wird zur Auswertung verglichen mit der simulierten Intensität  $I_{sim}$ , welche prinzipiell von verschiedenen Mikroskop-Parametern abhängig ist, im Grunde aber eine oft monotone Funktion zweier a priori unbekannter Probengrößen: Konzentration  $C$  des Materials und Dicke  $T$  der Probe. In den folgenden Abschnitten sollen die Methoden und Parameter zur Simulation von  $I_{sim}$  (Abschnitt 3.2) ebenso diskutiert werden, wie die experimentelle Bestimmung von  $I_{exp}$ ,  $I_{offset}$  und  $I_{beam}$  (Abschnitt 3.3.2).

Zur Simulation von TEM- und STEM-Intensitäten stehen mittlerweile eine ganze Reihe von Programmpaketen zur Verfügung, die teils kommerziell, teils frei erhältlich sind. Die bekanntesten sind

- Stadelmanns *JEMS*: bietet Blochwellen-Methode und Multislice-Algorithmus, kommerziell, basiert auf [117, 118],
- Kirklands *TEMsim*: verwendet Multislice-Algorithmus, frei erhältlich, [44],
- Ishizukas *xHREM*: verwendet Multislice-Algorithmus, kommerziell, [53, 119].

Gleichzeitig entstehen immer weitere und neue Pakete, manche Mikroskopiker erweitern ältere Programme (*STEM\_cell* ist eine parallelisierte Version von *TEMsim* [120]), andere beginnen von Grund auf neu (wie *QSTEM* [121]). Zur letzten Gruppe gehört auch Prof. Rosenauers *STEMsim* [122], das im Rahmen von Kooperationen frei erhältlich ist. Da es freie Auswahl lässt zwischen Blochwellen-Methode (BW) und Multislice-Algorithmus mit absorptiven Potentialen (MS-AP) oder in Frozen-Phonon-Näherung (MS-FP) und außerdem nicht fertig kompiliert ist, sondern als offener, editierbarer MATLAB-Code auftritt, fiel die Wahl für die Durchführung der Simulationen dieser Arbeit auf dieses Programm. Es ist offen für Korrekturen, Veränderungen und Verbesserungen, sowie für Export und Import von Daten an fast beliebiger Stelle. Die einzelnen Bestandteile und Schritte, die dem Anwender von *STEMsim* begegnen, sind mittlerweile sehr gut dokumentiert [123]. Einige Anmerkungen zu Konfiguration und Laufzeit sollen an geeigneter Stelle noch beschrieben werden (Abschnitt A.2.1).

STEMsim wurde mittlerweile für quantitative Untersuchungen verschiedener Materialsysteme erfolgreich eingesetzt. So gelang Rosenauer in [124] die orts aufgelöste Quantifizierung von Dicke und Zusammensetzung eines III/V-Halbleiters, einer GaN-basierten Heterostruktur aus  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{N}/\text{GaN}$ . Dieses Material hat einen geringeren Wert für die Durchschnittskernladungszahl  $Z$ , als das sehr häufig untersuchte  $\text{SrTiO}_3$ , das mit seinen Atomsäulen aus Sr ( $Z=38$ ) und Ti-O ( $Z = 22$  und  $8$ ) und der großen Gitterkonstante eher zu den einfacheren Strukturen gehört.

## 3.2 Methoden der Simulation

Das Anwendungsspektrum von simulationsgestützter oder sogar simulationsbasierter Forschung und Entwicklung ist in den letzten Jahren und Jahrzehnten enorm gewachsen. Dabei spielt nicht nur die rasante Entwicklung der Rechenleistung von Computern eine Rolle, sondern auch die fortgeschrittene Effizienz des verwendeten Programm-Codes. Ein Beispiel hierfür ist die Entwicklung der schnellen Fouriertransformation, FFT, die eine enorme Reduktion des rechnerischen Aufwands erlaubt. So skaliert die gewöhnliche diskrete Fouriertransformation bei einer Problemgröße  $N$  mit der Ordnung  $O(N^2)$ , während die FFT durch geschickte Faktorisierung nur mit  $O(N\log N)$  skaliert, siehe auch [125] für mehr Informationen. Das erlaubt eine immense Ersparnis an Rechenzeit, wodurch im Umkehrschluss die handhabbare Problemgröße zunimmt.

Seit Mitte des ersten Jahrzehnts des 21. Jahrhunderts wird das Moore'sche Gesetz [126] durch CPUs erfüllt, die sich aus mehreren Prozessorkernen zusammensetzen, welche die anliegenden Aufgaben unter sich aufteilen oder sogar gemeinsam an einer Aufgabe arbeiten können, sofern diese teilbar ist. Im wissenschaftlichen *High Performance Computing* (HPC) wurde schon immer mit enormen finanziellen Mitteln die jeweils aktuellste Hardware zu großen Rechenmaschinen oder heute besser „Computer-Clustern“ zusammengestellt. Auf einem solchen Cluster, dem *Marburger RechenCluster MaRC(1)*, wurden die meisten Simulationsergebnisse dieser Arbeit berechnet. Zu den wesentlichen Vorteilen solchen Cluster-Computings gehören die verfügbare große Gesamt-Rechenleistung von ursprünglich 144 Knoten mit je zwei AMD Dual-Core CPUs (zuletzt noch 440 intakte Kerne) mit 2,0 GHz bis 2,4 GHz, bzw. installierte Hauptspeichergröße zwischen 8 GB und 16 GB pro Knoten, sowie die hohe Effizienz eines zentralen Clusters, der meist zu 80 % bis 90 % ausgelastet ist. Dabei sorgt oftmals ein Cluster-Management, ein *Queueing System* wie die *Sun Grid Engine* (SGE), dafür, dass die Jobs der User (fair) nacheinander bearbeitet und sinnvoll verteilt werden.

Durch die effiziente Parallelisierung, also möglichst ohne Entstehung von zu viel Zeit- bzw. Rechenaufwand für Kommunikation oder Aufteilen der Arbeit und Sammeln der Resultate, lässt sich die Gesamtdauer deutlich reduzieren, abhängig von der Zahl und Geschwindigkeit der verfügbaren Prozessorkerne. Bei dem für die Simulationen dieser Arbeit verwendeten MATLAB-Programm STEMSim [122] handelt es sich um ein parallelisiertes Programmpaket, das zur parallelen Kommunikation auf MatMPI [127] basiert, also dem MPI-Standard

entspricht und ohne weitere (finanziell aufwendige) MATLAB Toolboxes auskommt, wie *Parallel Computing Toolbox* oder *MATLAB Distributed Computing Server*. Es wurde entwickelt zur Verwendung mit *standalone* MATLAB-Lizenzen in einer eigenen Cluster-Umgebung, die nicht durch ein *Queueing System* organisiert wird. Daher musste die Programm-Umgebung vorher noch so modifiziert werden, dass STEMSim auch in der organisierten Umgebung der SGE auf *MaRC(1)* läuft. In der nicht identischen Umgebung auf dem derzeit gerade installierten Nachfolge-Cluster *MaRC2* werden erneut Anpassungen nötig sein, damit sich das Programm zurechtfindet. Der enorme Zuwachs an Rechenleistung mit 88 Knoten zu je vier AMD CPUs der neuesten 8-Modul- bzw. 16-Kern-Interlagos-Serie (88 mal 4 mal 16 ergibt 5632 Kerne) und die hohe Ausstattung mit 256 GB Hauptspeicher je 64-kernigem Knoten rechtfertigen den Aufwand (zeitlich und finanziell) für eine solche Aktualisierung von Hardware und Software. Auf die Verwendung von Grafikkarten, die mit ihren leistungsstarken GPUs (engl. *graphics processing units*) immer öfter für ein weiter wachsendes Anwendungsgebiet in der Forschung und Entwicklung eingesetzt werden, wurde hier aber verzichtet. Auch für Multislice-Simulationen gibt es bereits Implementierungen, welche die Leistung solcher GPUs effizient auf Desktop-Computern ausnutzen [128].

Das STEMSim Programm erlaubt die Wahl der Simulationsmethode zwischen Blochwellen- oder Multislice-Algorithmus, sowie die Wahl der verwendeten Näherung zwischen absorptiven Potentialen oder Frozen Phonon, bzw. Frozen Lattice. Nicht direkt in STEMSim implementiert ist die genaue Bestimmung der Atompositionen in gemischten Materialien, wie sie in dieser Arbeit berücksichtigt werden sollen. Statt dessen kommuniziert das MATLAB-Programm problemlos mit externen Programmen wie VFF.f90 oder LAMMPS zur Relaxation der Atompositionen, was im nächsten Abschnitt genauer erläutert werden soll.

### 3.2.1 Relaxation der Atompositionen

Um die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe realistisch zu modellieren ist es offensichtlich essentiell, auch die Positionen der Atome im Kristall möglichst exakt beschreiben zu können. Dazu ist es üblich in der Simulation zunächst die Atome auf ihren ungestörten Gitterplatz im Kristall zu positionieren und anschließend diese Positionen zu variieren, bis optimale Werte gefunden sind, durch die der Betrag der in den Kristallbindungen nötigen Gesamtenergie minimal wird. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit verwendeten hierfür ein Programm zur Berechnung des Valenzkraftfelds (engl. *valence force field*, VFF), also der chemischen Bindungsenergie zwischen den Kristallatomen. Der in Fortran90 implementierte Code VFF.f90 [129] variiert iterativ die Winkel und Längen aller benachbarter Atome und optimiert die Gesamtkoordination, bis eine Konvergenzschwelle erreicht wird, das heißt die Verbesserung der Gesamtenergie nicht mehr von Relevanz ist. Bei diesem Verfahren gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie sich die Gesamtenergie zusammensetzt. Der verwendete Code basiert auf harmonischen Potentialen nach [30], wonach man sich die Bindungen als Federn vorstellen kann, deren Verzerrung gleichbedeutend ist mit einem Energieaufwand. Die Verspannungs-Energie pro Bindung durch isotrope Verzerrung ist danach gegeben durch

$$\epsilon_I = \frac{1}{2}(3\alpha + \beta)\Delta d^2 \quad (3.2)$$

mit der Bindungslänge  $d$  und den Fitparametern  $\alpha$  und  $\beta$ . Des weiteren erfordert es einen Energieaufwand die Winkel zwischen den verschiedenen Bindungen eines Atoms zu verzerren. Die Energie durch Winkel-Distorsion wird beschrieben durch

$$\epsilon_A = \frac{3}{8}\beta d^2(\cos(\Theta) + 1/3)^2 \quad (3.3)$$

mit dem Winkel  $\Theta$  zwischen zwei Bindungen. Der beschriebene Energieaufwand für die Verzerrung der atomaren Strukturen kann so optimiert werden, dass in der Summe aller Längen und Winkel der Bindungen im Kristall ein Minimum gefunden werden kann.

Zwei Nachteile hat das beschriebene Programm: auf rechnerischer Seite ist der Zeitaufwand leider sehr groß und der vorliegende Code ist nicht parallelisiert, wodurch die Gesamt-rechenzeit effizient auf mehrere Prozessoren verteilt werden könnte. Bei einer simulierten Kristallstruktur, die etwa 150.000 Atome enthält, muss mit einer Gesamtdauer von 12-24 Stunden gerechnet werden (auf einem 2GHz-Prozessorkern), bis die Relaxation auf atomarer Ebene durchgeführt ist. Dabei verteilt sich die Zeit etwa zu gleichen Teilen auf das *Neighbouring*, das Anlegen einer Liste, die für jedes Atom alle benachbarten Atome findet, und die anschließende Phase der Variation aller Längen und Winkel, bis die gefundene Änderung nicht mehr relevant zu einer Verbesserung des Ergebnisses beiträgt. Durch die effiziente Parallelisierung lässt sich die Gesamtdauer deutlich reduzieren. Dazu benötigt wird einzig ein gut parallelisierter Code wie das LAMMPS-Paket [130] (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator).

Auf physikalischer Seite bietet insbesondere das LAMMPS-Paket auch die Möglichkeit, das interatomare Potential zu wählen. Eines der berühmtesten Potentiale ist das (12-6)-Lennard-Jones(LJ)-Potential, wo ein langreichweitiges anziehendes  $r^{(-6)}$ -Potential kombiniert wird mit einem kurzreichweitigen  $r^{(-12)}$ -Potential (das kann einfach praktisch aus dem ersten berechnet werden). Damit lassen sich sehr gut Wechselwirkungen zwischen zwei ungeladenen Atomen beschreiben, die dabei aber keine feste Bindung eingehen. Anziehend wirken dabei hauptsächlich van-der-Waals-Kräfte, abstoßend dagegen ab einem Abstand  $\sigma$  vor allem das Pauli-Prinzip, da die Elektronen beider Atome nicht im gleichen Zustand sein dürfen. Das typische LJ-Potential wird also beschrieben durch

$$V_{LJ} = -4\epsilon \left[ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right] \quad (3.4)$$

und gilt praktisch am besten für flüssige Edelgase, nicht aber für Halbleiterkristalle mit tetraedrisch angeordneten kovalenten Bindungen. Statt dessen ist es üblich mit modifizierten LJ-Potentialen zu rechnen, den Stillinger-Weber(SW)-Potentialen [131]. Diese sind angepasst zur Berücksichtigung der kurzreichweitigen Natur und Festigkeit der Winkel von kovalenten Bindungen und enthalten im wesentlichen zwei verschiedene Terme: einen zwei-Körper-Term für Bindungslängen und einen drei-Körper-Term für Winkel. Genauer gesagt gilt für das



Potential der Bindungslänge zwischen zwei Atomen

$$V_2 = \epsilon A (B r_{ij}^{-4} - 1) \exp \left\{ (r_{ij} - a)^{-1} \right\}; r_{ij} = \frac{d_{ij}}{\sigma} \quad (3.5)$$

mit der Bindungslänge  $d_{ij}$  zwischen den Atomen  $i$  und  $j$ ,  $\epsilon$  der kohäsiven Energie pro Bindung, sowie den Fitparametern  $A$  und  $B$  und das dimensionslose  $a$  für die Maximallänge der Wechselwirkung. Für das Potential bei Variation des Winkels zwischen zwei Bindungen gilt

$$V_3 = \epsilon \lambda \exp \left\{ \gamma (r_{ij} - a)^{-1} + \gamma (r_{ik} - a)^{-1} \right\} (\cos(\Theta) + 1/3)^2 \quad (3.6)$$

mit dem Winkel  $\Theta$  zwischen den Bindungen  $ij$  und  $ik$ , sowie den Fitparametern  $\lambda$  und  $\gamma$ . Üblicherweise werden die Fitparameter solcher Potentiale gerade so gewählt, dass makroskopische Größen des Materials, wie Gitter- und Elastizitäts-Konstanten, ausreichend gut beschrieben werden. Wenn die Verspannung Werte über 1 % erreicht oder Strukturen mit mehr oder weniger als exakt 4 Bindungen berechnet werden sollen, empfiehlt sich die Verwendung der empirischen SW-Potentiale.

Mit den optimierten Atompositionen wird es dann anschließend möglich dynamische Simulationen durchzuführen, in die die genaue Position der Atome und ihrer Streupotentiale eingeht. Durch die nun eingeführten, teilweise starken Abweichungen von der Gitterperiodizität empfiehlt sich die Berechnung der ADF-Intensitäten mittels Multislice-Verfahren, wo solche Variationen hervorragend berücksichtigt werden können. Trotzdem soll hier vorher auch auf rechnerische Aspekte der Simulation mittels Blochwellen eingegangen werden.

### 3.2.2 Berechnung der Streuung durch Blochwellen

Konzeptionell wurde die Blochwellen-Methode bereits im Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Hier sollen nun praktische Aspekte der Methode beleuchtet werden, die bei der Simulation von ADF-Intensitäten, also der Berechnung der aus der Probe austretenden Wellenfunktion, relevant sind.

Prinzipiell wird eine Blochwellen-Rechnung für jede relevante Dicke unabhängig voneinander einzeln durchgeführt. Die Ausnutzung der Periodizität einer kristallinen Probe erlaubt eine effiziente und schnelle Rechnung. Es ist nicht nötig die Rechnung für alle kleineren Dicken bereits durchgeführt zu haben. Die Blochwellen-Simulation einer großen Struktur, die beispielsweise Abweichungen von der Periodizität in Form von Grenzsichten oder Defekten enthält, kann aber sehr zeitaufwendig werden. Hierfür muss die simulierte Struktur so groß gewählt werden, dass sich durch die periodische Fortsetzung der Struktur in alle Richtungen kein Fehler ergibt. Eine Implementierung, die auch nicht-periodische Defekte beschreiben kann, wurde beispielsweise in [132] vorgestellt, worin die Repräsentation der Gesamtprobe durch verschiedene Schichten aber deutlich an den Multislice-Algorithmus erinnert.

Die notwendigen Schritte einer Simulation mittels Blochwellen sind:

- Berechnung der Fourier-Koeffizienten des im Kristall periodisch vorkommenden Atompotentials bis zu einem Maximalwert  $|\mathbf{k}|$ ,

- Lösen des Eigenwertproblems, Finden aller Eigenwerte und Eigenvektoren,
- Bestimmung der Gewichtungsfaktoren jeder Blochwelle, damit sie an der Eintrittsfläche gemeinsam dem Elektronenstrahl entsprechen,
- Berechnung der austretenden Wellenfunktion durch Verwendung aller gefundenen Werte.

In der praktischen Implementierung der Blochwellen-Methode hat sich die Matrixformulierung weitgehend durchgesetzt. Diese führt die Bestimmung der Fourier-Koeffizienten der Blochfunktion, sowie die erlaubten  $k$ -Vektoren der  $N$  Blochwellen auf ein Eigenwertproblem zurück. Durch die Diagonalisierung der  $(N \times N)$ -Matrix, die für zentrosymmetrische Strukturen reell und symmetrisch ist, erhält man die  $N$  Eigenwerte und  $N$   $N$ -komponentigen Eigenvektoren. Die Anforderungen an den Hauptspeicher skalieren daher mit  $O(N^2)$  und die erforderliche CPU-Zeit sogar mit  $O(N^3)$ . Innerhalb von MATLAB nimmt die Diagonalisierung einer Matrix der Größe  $(500 \times 500)$  nur Sekunden bis Minuten in Anspruch. Für große  $N$  ist dieses Verfahren aufgrund des mit  $O(N^3)$  skalierenden Zeitaufwands aber nicht konkurrenzfähig.

### 3.2.3 Der Multislice-Algorithmus für MS-AP- und MS-FP-Simulationen

Gerade für größere Problemstellungen bietet sich die Verwendung des Multislice-Algorithmus an. Das Ergebnis wird sukzessive für alle Dicken bis zum gewünschten Maximalwert berechnet, so dass auf vorhandenen Ergebnissen aufgebaut werden kann bzw. muss. Im einzelnen Schritt von einer zur nächsten *Slice* werden die  $N_x$  diskreten Punkte in  $x$ -Richtung und  $N_y$  Punkte in  $y$ -Richtung, also  $N_x$  mal  $N_y$  gleich  $N$  Punkte, an denen die Wellenfunktion berechnet wird, prinzipiell von nur zwei Tiefen benötigt, vor und nach der *Slice*. Der Speicherbedarf kann daher sehr gering gehalten werden. Da die Faltung der Wellenfunktion mit der Propagatorfunktion zur nächsten *Slice* im reziproken Raum als Multiplikation berechnet und dafür die Wellenfunktion sehr effizient mittels FFT hin und her transformiert werden kann, reduziert sich der erforderliche Rechenzeitaufwand (je Strahlposition, je *Slice* und je FP-Konfiguration) von  $O(N^2)$  auf  $O(N \log N)$ . Im Realraum ist die Transmissionsfunktion eine Diagonalmatrix, im Fourierraum hingegen die Propagatorfunktion. Dieser Aspekt ist mittels der FFT effizient nutzbar und so kann der Multislice-Algorithmus deutlich schneller sein als die Blochwellen-Methode [44, 133].

Die Schritte des Multislice-Algorithmus sehen praktisch wie folgt aus:

- Einteilen der dicken Probe in viele *Slices* von ausreichend kleiner Dicke,
- Projektion des gesamten Streupotentials jeder *Slice* in eine Ebene, das so genannte *Phasegrating*, und
- Berechnung der individuellen Transmissionsfunktionen basierend auf den *Phasegratings*,

- Bestimmung der Wellenfunktion des einfallenden Elektronenstrahls,
- für jede Strahlposition erfährt die Wellenfunktion abwechselnde
  - Transmission der Wellenfunktion mit Hilfe des Phasegratings (Multiplikation im Realraum),
  - FFT,
  - Propagation zur nächsten *Slice* (Multiplikation im Fourierraum),
  - inverse FFT,
- abschließende FFT der austretenden Wellenfunktion zur Übertragung ins Fernfeld (das Fraunhofer-Beugungsbild),
- Integration des Betragsquadrats der Wellenfunktion über den Detektorwinkelbereich.

Das Ergebnis des letzten Schritts bildet die Intensität der HAADF-Abbildung für die Strahl- bzw. Bildposition.

Die Multislice-Methode ist gleich in verschiedenen Aspekten flexibel. Die Dicke der *Slices* muss nicht konstant sein. Aus praktischen Gründen ist es wünschenswert sie so dick wie möglich zu wählen. Voraussetzung ist allerdings die Erhaltung der nötigen Genauigkeit. In den berechneten Strukturen auf Basis von GaAs und GaP erwies sich die Wahl einer kubischen Einheitszelle als Slicedicke als praktikabel.

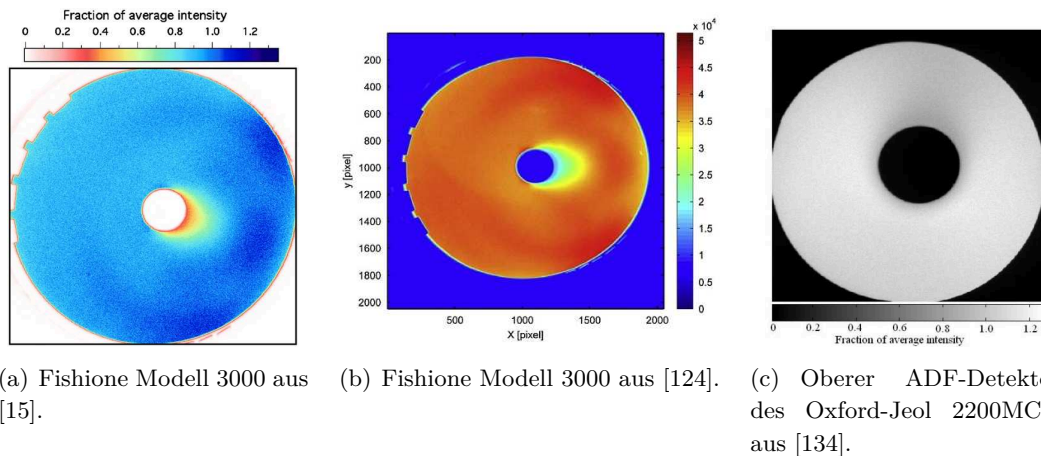
Die kristalline Struktur kann verschiedenste Abweichungen von der Gitterperiodizität beinhalten. Atomsorten und -positionen können beliebig variiert werden, sowohl innerhalb einer *Slice*, als auch über viele *Slices* hinweg, und beide Parameter können zufällig verteilt oder gezielt kombiniert werden. Das erlaubt nicht nur die Berechnung von perfekt verdünnten Verbindungshalbleitern, sondern bei Bedarf auch von Grenzschichten zwischen verschiedenen Materialien und von kleineren oder auch größeren Defektstrukturen. Beispielsweise ist ein Vergleich zwischen Simulationsergebnissen mit und ohne SDs um Fremdatome einfach möglich und auch eine Untersuchung des Einflusses lokaler Häufungen aus (Fremd-)Atomen im Kristall vorstellbar.

Im Rahmen des Multislice-Algorithmus kann des weiteren noch entschieden werden, ob die Anteile der Wellenfunktion, die am (realen und imaginären) Potential eines *Phasegratings* gestreut wurden, anschließend ungestört bis zur Beugungsebene propagiert werden oder in den folgenden *Slices* für erneute Streuvorgänge zur Verfügung stehen. So werden im MS-AP-Verfahren, dem Multislice-Algorithmus mit absorptiven Potentialen, sämtliche bereits gestreuten Teile der Wellenfunktion zur finalen Intensität hinzu addiert. Dies geschieht inkohärent in der Beugungsebene, da die einzelnen Streuprozesse an zufällig verschobenen Atompotentialen in keiner festen Phasenrelation zueinander stehen können. Die so gestreuten Teile der Wellenfunktion erfahren in dieser Näherung aber keinerlei Wechselwirkung mehr. Sie sind sozusagen absorbiert. Wird eine weitere Wechselwirkung jedoch nicht ausgeschlossen, kann es also zu Mehrfachstreuung in verschiedenen *Slices* des statischen Gitters kommen,

handelt es sich um die Näherung eines *Frozen Phonon* im MS-FP-Verfahren. Auch hierbei gilt, nur so wenige FP-Konfigurationen wie möglich zu rechnen, da jede Konfiguration eine vollständige Simulation bedeutet. Diese wird teils 20 Mal oder öfter wiederholt [44, 61, 63], um durch die verschiedenen Konfigurationen, die in die Mittelung für das Endergebnis eingehen, der Wechselwirkung vieler detektierter Elektronen mit jeweils unterschiedlicher Kristallkonfiguration möglichst nahe zu kommen. Wie viele Konfigurationen für den Zweck dieser Arbeit nötig sind, wird an geeigneter Stelle noch überprüft (Abschnitt 4.4).

### 3.3 Charakterisierung des ADF-Detektors

Der ADF-Detektor spielt eine zentrale Rolle bei der Messung der HAADF-Intensität. Es ist daher sinnvoll seine Konversionseffizienz von detektierten Elektronen in das gemessene Signal zu überprüfen und zu charakterisieren, wenn die Intensität quantitativ interpretiert werden soll. Trotzdem sind in der Literatur bislang nur wenige Veröffentlichungen zu finden, die den verwendeten Detektor genauer diskutieren. In den letzten Jahren kann jedoch ein Trend zur genaueren Charakterisierung festgestellt werden.



**Abbildung 3.1:** Scans von ADF-Detektoren aus der Literatur: Abbildung 3.1(a) und Abbildung 3.1(b) zeigen beide den gleichen Detektor, das Modell 3000 von Fishione. Abbildung 3.1(c) zeigt einen Detektor von Jeol, wie er im JEM2200 eingesetzt wird.

Sicher zu den ersten Veröffentlichungen dieser Art gehört [98] aus dem Jahr 1997, worin die Autoren durch eine Kalibrierung der Konversionseffizienz des ADF-Detektors erfolgreich die Größe von Nanopartikeln bestimmen konnten. Hierfür wurde ein abgeschwächter Direktstrahl über den Detektor gelenkt und der Abschwächungsfaktor mittels Faraday-Becher bestimmt und berücksichtigt. In [16] wurde 2008 vorgeschlagen, die gemessene HAADF-Intensität von  $\text{SrTiO}_3$ -Kristallen zur Quantifizierung auf eine absolute Skala zu normieren, die direkt vergleichbar ist mit den Ergebnissen aus Blochwellen(BW)- und Frozen-Phonon(FP)- Simu-

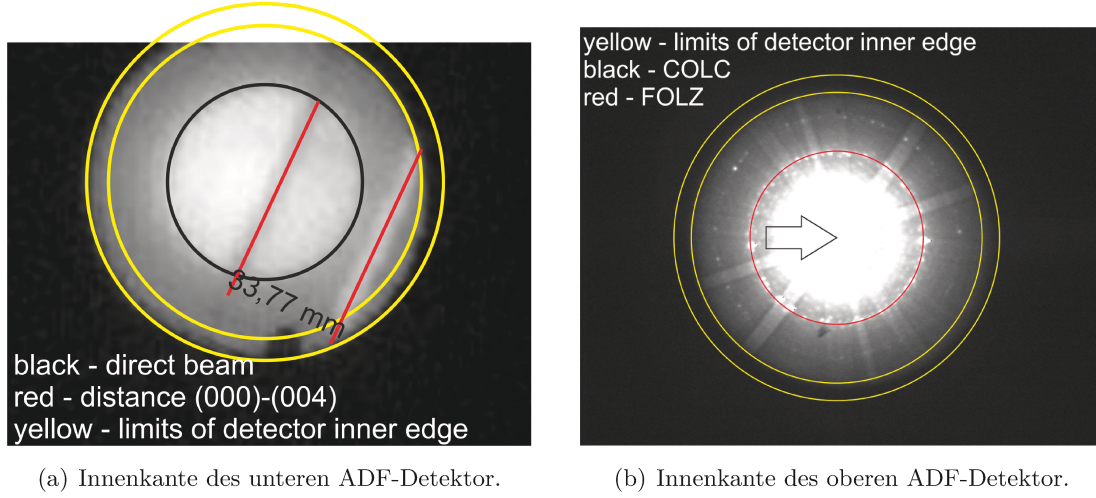
lationen. Dazu wird die Intensität des einfallenden Strahls unter identischen Parametern der Signalverarbeitung (PMT, Vorverstärker, Software) direkt als Mittelwert auf dem ADF-Detektor bestimmt. Die Ströme des IL-Systems<sup>1</sup> im Mikroskop werden also so geändert, dass der Strahl ohne Probe direkt über die Detektorfläche rastert, und sein Antwortsignal abhängig von der aktuellen Strahlposition gemessen wird. Mit dieser Methode kann über einen weiten Dickenbereich die absolute Intensität der Atomsäulen eines SrTiO<sub>3</sub>-Kristalls mit FP-Simulationen in Einklang gebracht werden [16] und auch für III/V-Halbleiter konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung von Dicke und Konzentration aus der gemessenen HAADF-Intensität möglich ist, wenn Strahlintensität und Detektoreffizienz mittels Detektorscan berücksichtigt werden [124].

Bevor zur Vermessung des Detektors der Elektronenstrahl direkt darüber geführt wird, soll zunächst seine effektive Größe ermittelt werden. Dabei erfolgt die Bestimmung des Innenwinkels  $\theta_{min}$  des Detektors durch folgenden einfachen Vergleich: man beobachtet das Beugungsbild eines bekannten Materials, wie GaAs oder Saphir, auf dem Leuchtschirm im Mikroskop. Da es sich hier um eine vergrößerte Abbildung der Beugungsebene handelt, in der auch der ADF-Detektor im HAADF-STEM-Modus sein Signal aufzeichnet, wird durch das Einfahren des beweglichen ADF-Detektors ein Teil des Beugungsbildes, nämlich der Anteil in großen Winkeln, durch den Detektor abgeschattet. Durch Veränderung der Kameralänge im Mikroskop lässt sich die Spreizung des Beugungsbildes auf dem Schirm so verändern, dass man im beobachteten Bild bekannte Beugungsreflexe zum Schattenwurf des Innenrands des ADF-Detektors in Relation setzen kann. Dies ist gezeigt in 3.2 für die beiden Detektoren des unkorrigierten JEM2200FS.

Die Bestimmung des Innenwinkels offenbart hier eine geringe, aber dennoch nicht zu vernachlässigende Ungenauigkeit in Form eines elliptischen Detektor-Innenrands, was in den Bildern durch jeweils zwei konzentrische Kreise gekennzeichnet ist. Im Falle des unteren ADF-Detektors in Abbildung 3.2(a), optimiert für kürzere Kameralängen, sind die konzentrischen Kreise am Beugungsscheibchen des konvergenten Strahls orientiert, beim oberen ADF-Detektor in Abbildung 3.2(b) an der Lage der deutlich sichtbaren Laue-Zonen erster und zweiter Ordnung. Der äußere Kreis hat als Radius jeweils die große Halbachse der Ellipse, der innere Kreis die kleine Halbachse. Es handelt sich also um die untere und die obere Schranke des Innenwinkels des Detektors, in deren Grenzen sich der tatsächliche Wert befindet. Die Innenwinkel der beiden Detektoren bei den hier verwendeten Kameralängen von 4 cm bzw. 15 cm lassen sich dann umrechnen auf die relevanten Kameralängen, bei denen die Abbildungen gemacht werden. Es ergeben sich für den unteren ADF-Detektor bei 8 cm Kameralänge Grenzen von 24,2 mrad und 27,6 mrad mit einem optimalen Kompromiss zwischen Lochfläche innerhalb und außerhalb eines Kreises mit Innenradius  $\theta_{min}^{lower} = 27 \text{ mrad}$ . Nach dem gleichen Verfahren erhält man für den oberen ADF-Detektor  $\theta_{min}^{upper} = 47 \text{ mrad}$  zwischen den Grenzen 43,3 mrad und 48,5 mrad.

---

<sup>1</sup>Bestehend aus vier *intermediate lenses*, IL, für rotationsfreie Abbildung.

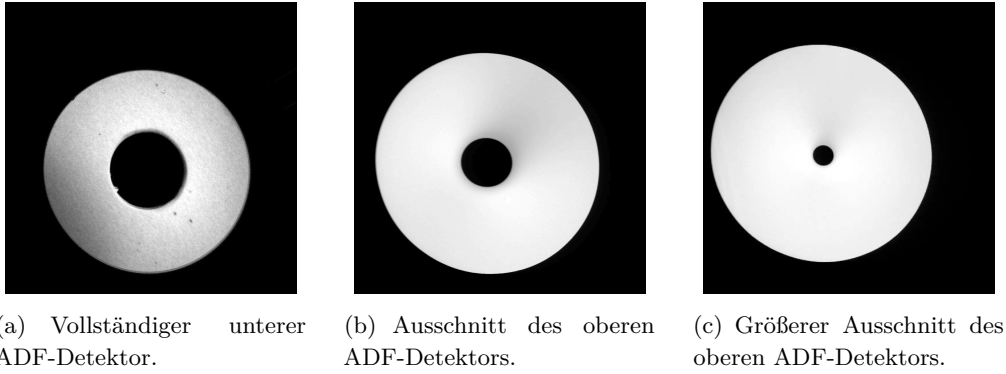


**Abbildung 3.2:** Beugungsbilder, in Abbildung 3.2(a) der Direktstrahl und der (004)-Reflex von GaAs (in Abbildung 3.2(b) von Saphir) aufgenommen bei einer Kameralänge von 8cm (bzw. 15cm) auf der CCD-Kamera unterhalb des ADF-Detektors, dessen Geometrie das Beugungsbild abschattet. Der Innenwinkel, inklusive Fehler, kann relativ zum Beugungsbild bestimmt und seine zentrosymmetrische Orientierung dazu überprüft werden.

### 3.3.1 Experimentelle Vorgehensweise zum Detektorscan

Ein direkter Scan des ADF-Detektors in einem JEOL JEM2200FS wurde in [134] zwar gezeigt, aber noch nicht weiter zur Auswertung verwendet. Hier sollen aber die ortsabhängige Konversionseffizienz des Detektors und die Intensität des Direktstrahls genutzt werden, um die experimentellen Intensitäten mit denen aus Simulationen vergleichen zu können. Zur Vermessung der beiden installierten ADF-Detektoren des JEM2200FS der HU Berlin wird wie folgt verfahren. Zunächst wird der STEM-Modus verlassen, in dem Bilder durch einen der ADF-Detektoren aufgenommen werden. Der fokussierte Strahl sollte ungestört bis zur Detektorfläche propagieren können, wofür man die Probe verschiebt oder ganz aus dem Mikroskop entfernt. Im so genannten *free lens control*-Modus werden die Ströme der Zwischenlinsen, insbesondere der *IL 1*, so geändert, dass das abgerasterte Gebiet so weit vergrößert wird, bis in der Detektorebene die räumliche Ausdehnung des Detektors erfasst wird. Da sich der Detektor nicht in der Ebene der Probe befindet, auf die er gewöhnlich fokussiert wird, muss der Strahl noch nachfokussiert werden, um nicht durch einen scheibenförmigen Strahl den Detektor nur unscharf abzubilden. Dies gelingt durch Nachjustieren des Stroms der strahlformenden Objektivlinse.

Die gemessenen Detektorscans des unteren und oberen ADF-Detektors zeigt Abbildung 3.3. Zunächst zum Bild des unteren ADF-Detektors in Abbildung 3.3(a), worin das Verhältnis von Innen- zu Außenradius von 0.37 sehr gut mit den Größenangaben des Herstellers von 3 mm Innendurchmesser zu 8 mm Außendurchmesser übereinstimmt. Dies ergibt einen Außenwinkel des unteren ADF-Detektors von  $\theta_{max} = 73 \text{ mrad}$ . Weiterhin fällt im Bild eine



**Abbildung 3.3:** Scans der beiden ADF-Detektoren im JEM2200FS an der HU Berlin.

gewisse Grobkörnigkeit auf, es gibt einen kurzreichweitigen Wechsel von hellen und dunklen Bereichen. Die Konversionseffizienz variiert also relativ stark und ist an manchen Punkten mitten auf der Detektorfläche sehr gering. Ursache hierfür ist die Verwendung von Phosphor als Szintillator, welches üblicherweise als Pulver aufgebracht wird. Darüber hinaus fällt im größeren Maßstab auf, dass die Effizienz nach außen hin abfällt, besonders in zwei Richtungen (im Bild etwa Richtung 8 Uhr und 2 Uhr). Beide Effekte, ineffiziente dunkle Flecken und nach außen nachlassende Effizienz, führen zu einem reduzierten Intensitätsmittelwert auf dem Detektor.

Im Bild des oberen ADF-Detektors in Abbildung 3.3(b) wird zunächst ein anderes Ausmaß des Detektors deutlich. Hier liegt das Verhältnis von Innen- zu Außenradius im Bild bei etwa 0.23, was  $\theta_{max} = 204 \text{ mrad}$  entspricht und stark abweicht von den Herstellerangaben zu den Detektormäßen von 0,3 mm Innendurchmesser zu 8 mm Außendurchmesser. Bei anderer Anregung der Zwischenlinsen, also stärkerer Verkipfung des rasternden Strahls, erhält man ein Bild des Detektors wie in Abbildung 3.3(c) mit völlig anderem Größenverhältnis von 0.095, was circa  $\theta_{max} = 500 \text{ mrad}$  entspricht und schon besser zur tatsächlichen Größe passt, aber noch immer stark abweicht. Erklärbar wäre dies beispielsweise durch eine Abschattung des Detektors durch eine *differential pumping aperture*, also eine Blende zur Trennung verschiedener Vakuumniveaus in der Mikroskopsäule. Der äußere Rand, den man im Bild des Detektors sieht, ist also in beiden Abbildungen des oberen ADF-Detektors nicht der reale Außenrand des Detektorszintillators, sondern lediglich eine Grenze, über die der Elektronenstrahl nicht hinaus auf den Szintillator treffen kann. Tatsächlich ist es am Gerät nicht möglich den vollständigen Detektor abzubilden. Es ist nur ein Ausschnitt daraus sichtbar.

Sehr viel besser als beim unteren, phosphorbeschichteten ADF-Detektor ist hingegen die Homogenität des oberen ADF-Detektors, der als Szintillator einen YAP-Einkristall verwendet. Dieser weist daher keine herstellungsbedingte Körnigkeit auf, sondern eine weitgehend homogene Szintillatoreffizienz. Diese wirkt lediglich im inneren Bereich am Loch etwas beeinträchtigt, und dort auch nur in einer Richtung (im Bild Richtung 1 Uhr). Ein ähnlicher

Effekt geringerer Effizienz ist auch in den Detektorscans des Fishione Modell 3000 in den Abbildungen 3.1(a) und 3.1(b) zu sehen, wo im vollständigen Scan des Detektors klar wird, dass sich dieser Bereich immer gegenüber der Stelle befindet, wo der Szintillator-Einkristall außen durch eine Klammer fixiert wird. Die Richtung, in der die Klammer angebracht ist, entspricht der Richtung, in der der lichtleitende Quarzglaskristall aus der Säule heraus zum PMT geführt wird. Dementsprechend muss das vom Szintillator erzeugte Licht von der anderen Seite des Lochs (eigtl. ein Hohlzylinder) daran vorbei geführt werden und die dabei auftretenden Verluste erklären die geringere Effizienz. Dieser Effekt ist mittlerweile auch in Publikationen für die in Jeol-Mikroskopen verbauten Detektoren korrekt erkannt und beschrieben worden [135].

Die Auswirkungen der vorgestellten Effekte auf die Bestimmung der Strahlintensität und die Berücksichtigung der inhomogenen Sensitivität durch winkelabhängige Gewichtung der simulierten Streu-Intensitäten sind Inhalt der folgenden Abschnitte.

#### 3.3.2 Auswertung des Detektorscans

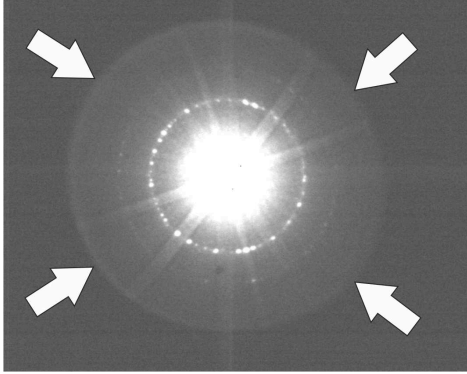
Aus dem erfolgreichen Scan des ADF-Detektors müssen möglichst zuverlässig die folgenden Informationen extrahiert werden:

- aktiver Winkelbereich zwischen  $\theta_{min}$  und  $\theta_{max}$ ,
- Strahl-Intensität  $I_{beam}$ ,
- Hintergrund-Intensität oder Offset  $I_{offset}$ , eingestellt durch *Brightness*, sowie
- inhomogene Sensitivität bzw. Effizienz des Detektors.

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Innenwinkel  $\theta_{min}$  der beiden ADF-Detektoren bestimmt werden konnten, ist die Bestimmung des Winkelbereichs von  $\theta_{min}$  bis  $\theta_{max}$  aus einem vollständigen Bild des Detektors einfach möglich. Allerdings stellt sich besonders bei den sehr großen Dimensionen des oberen ADF-Detektors die Frage, ob tatsächlich die gesamte Fläche zur Bildentstehung beiträgt. Zur Beantwortung dieser Frage kann ein einfaches Experiment dienen, bei dem man das Beugungsbild eines bekannten kristallinen Materials wie Saphir abbildet und dabei sehr große Winkelbereiche mit berücksichtigt. Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, erscheint dabei ein kreisrunder Rand, über den hinaus keine Intensität auf dem Schirm ankommt. Hier weist die Objektivlinse einen maximalen Übertragungswinkel auf, oberhalb dessen keine Elektronen das Linsensystem passieren können. Dieser Winkel wurde bestimmt zu  $\theta_{Max} = 208 \text{ mrad}$ .

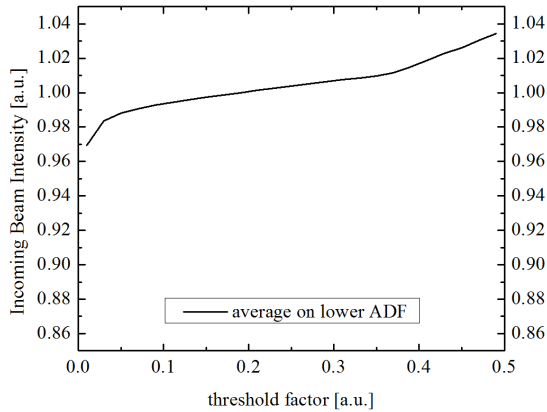
Zur Bestimmung der einfallenden Strahlintensität, die zur Normierung der experimentell gemessenen Bildintensitäten dient, ist es möglich in einem Scan des Detektors bei unveränderten Mikroskop-Parametern die mittlere Intensität auf der Detektorfläche zu bestimmen. Hierzu wird das Bild des Detektors mit MATLAB eingelesen und weiter verarbeitet. Da in den Mittelwert der Strahlintensität die Detektorfläche eingeht, benötigt man ein robustes



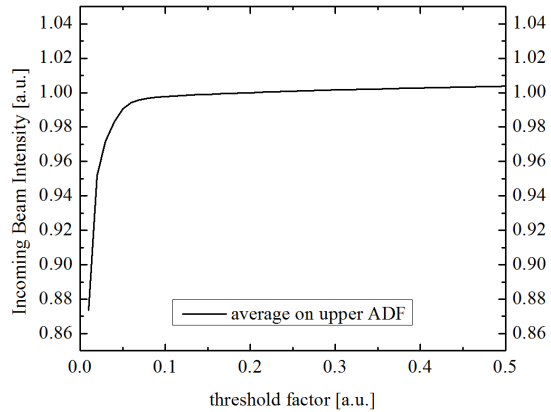


**Abbildung 3.4:** Zur Bestimmung des maximalen Akzeptanzwinkels des Objektivlinsensystems wird bei einer Kameralänge von  $15\text{cm}$  das Beugungsbild eines Saphir-Kristalls abgebildet, ohne dass einer der ADF-Detektoren eingefahren ist. Der Rand des Beugungsbildes, hier durch Pfeile markiert, ist nicht durch den Detektorrand definiert, sondern durch den maximal übertragbaren Winkel der Linse. Dieser kann relativ zum Winkel der sichtbaren Lauezonen 1. und 2. Ordnung bestimmt werden.

Kriterium zur Entscheidung, ob ein Bildpixel zur Detektorfläche gehört oder nicht. Hierzu werden zunächst ein unterer und ein oberer Intensitätsgrenzwert bestimmt, so dass die Intensitätsskala des Bildes nicht von Pixelfehlern verzerrt wird. Die Grenzwerte werden definiert als der Mittelwert der niedrigsten 2% der Pixelintensitäten, bzw. der höchsten 0,1% der Pixelintensitäten. Es ist damit auch sichergestellt, dass die Bestimmung unabhängig ist von der verwendeten Bildauflösung, die zwischen  $512^2$  und  $2048^2$  Pixeln liegen kann. Wenn die Spannweite der Bildintensität so definiert ist, muss eine Schwelle definiert werden, ab der ein Pixel aufgrund seiner Intensität zur Detektorfläche beiträgt. Prinzipiell ist es hier natürlich sinnvoll, möglichst viele Pixel mit zu berücksichtigen, denen bei der Abbildung ein ADF-Signal des Elektronenstrahls zugeordnet wurde, was oberhalb der Hintergrund-Intensität liegt.



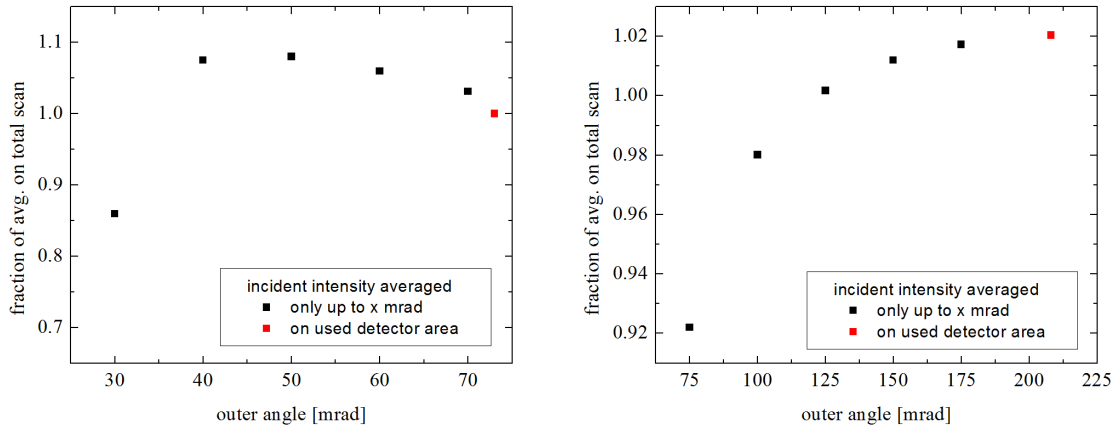
(a) Abhängigkeit für den unteren ADF-Detektor.



(b) Abhängigkeit für den oberen ADF-Detektor.

**Abbildung 3.5:** Bestimmte Intensität des einfallenden Elektronenstrahls als Funktion der Schwellenintensität, die als Kriterium über die Detektorzugehörigkeit eines Pixels entscheidet.

Abbildung 3.5(a) und Abbildung 3.5(b) zeigen die Abhängigkeit der bestimmten Strahlintensität  $I_{beam}$  vom gewählten Schwellenwert zwischen den erläuterten Grenzen. Die Schwelle wurde variiert zwischen 2 % oberhalb der Untergrenze bis zu 50 % zwischen Unter- und Obergrenze. Außerdem wurde der resultierende Wert zur besseren Vergleichbarkeit normiert auf denjenigen, der sich bei einer Schwelle von 20 % ergibt. Dabei zeigt sich bei abnehmendem Schwellenwert eine weitgehende Unabhängigkeit von  $I_{beam}$ , bis jedoch die Schwelle bei etwa 5 % zu niedrig ist und zu viele Pixel geringerer Intensität beitragen und den Mittelwert drastisch reduzieren. Hierbei handelt es sich um Strahlpositionen in den Regionen der Ränder des Detektors, die besonders dann noch Rest-Intensität aufweisen, wenn der Strahl zuvor auf der Detektorfläche war, aber die sicher nicht mehr zur Szintillatorfläche gehören. Dieser Effekt, auch *Tailing* genannt, ist auf die elektrische Signalverarbeitung zurückzuführen, die in Abschnitt 2.4.2 beschrieben wurde. Damit also möglichst alle Pixel, die auch im Experiment zum ADF-Signal beitragen, zur Bestimmung von  $I_{beam}$  berücksichtigt werden, ohne Beeinträchtigung durch zu viele falsche Pixel, wird die Schwelle bei 10 % zwischen Unter- und Obergrenze der Intensitäts-Spannweite gewählt.



(a) Abhängigkeit für den unteren ADF-Detektor.

(b) Abhängigkeit für den oberen ADF-Detektor.

**Abbildung 3.6:** Zur Methode der Bestimmung der einfallenden Strahlintensität auf den ADF-Detektoren, jeweils relativ zur durchschnittlichen Intensität des ganzen Detektorscans.

Eine weitere Variable, deren Einfluss auf den bestimmten Wert für  $I_{beam}$  geprüft werden sollte, ist der dafür verwendete Winkelbereich des Detektors. So verwendeten LeBeau et al. in [16] für ihren bei üblicherweise 65 mrad Innenwinkel beginnenden Detektor zur Bestimmung von  $I_{beam}$  lediglich den inneren Bereich, bis etwa 125 mrad. Begründet wurde diese Vorgehensweise damit, dass dieser Bereich der relevanteste sei aufgrund der bei größeren Winkeln stark abnehmenden Intensität. Die Konsequenz ist eine stärkere Gewichtung des weniger effizienten Detektorbereichs in der Nähe des Lochs, siehe Abbildung 3.1(a) mit dem Detektorscan. Da es einerseits nachvollziehbar ist, dass die inneren Bereiche des Detektors

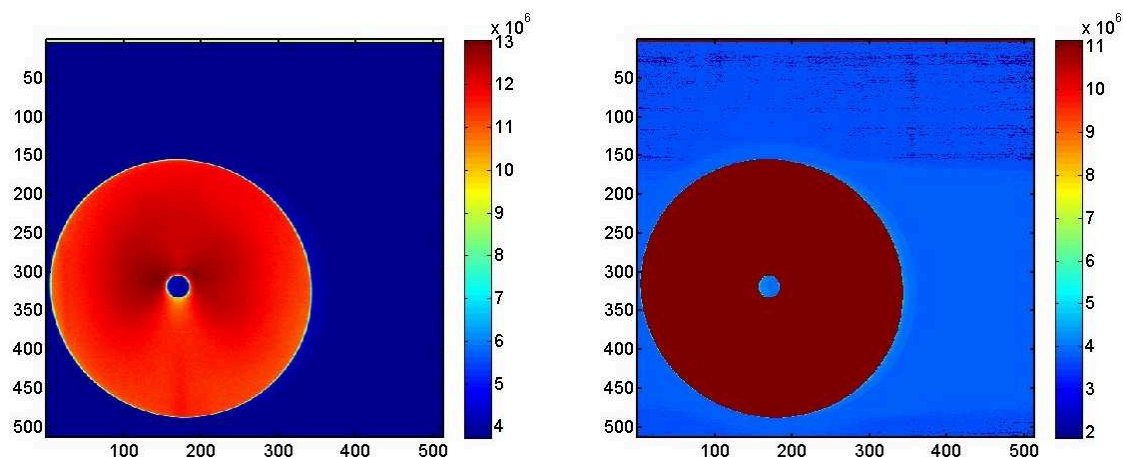
mehr zur Bildentstehung beitragen als es die äußeren tun, aber andererseits völlig willkürlich, ob man die innersten 60 mrad oder 120 mrad zur Bestimmung von  $I_{beam}$  verwendet, soll der Einfluss dieser Größe überprüft werden.

Dazu wurde für beide Detektoren der Winkelbereich variiert, der zu  $I_{beam}$  beiträgt, indem mit der Mittelung stets an der Innenkante begonnen, aber der gültige Winkelbereich nach außen eingeschränkt wurde. Die resultierenden Werte sind in Abbildung 3.6 dargestellt, normiert auf denjenigen Wert von  $I_{beam}$ , der bei Mitnahme des vollständigen Detektorscans erhalten wird. Der rot markierte Wert bei 73 mrad bzw. 208 mrad stellt den Wert dar, der sich bei Berücksichtigung des aktiven Winkelbereichs ergibt. In Abbildung 3.6(a) ist bei eingeschränkter Mittelung über innere Teile der Fläche des Detektorszintillators ein bis zu 8 % erhöhter Wert für die einfallende Strahlintensität bestimmt worden, da hierbei die weniger effizienten Außenbereiche ignoriert werden. Lediglich bei Einschränkung auf den innersten Detektorbereich wird durch die geringe Effizienz am Lochrand ein Wert 14 % unterhalb des vollständigen Mittelwerts erreicht.

Das Verhalten der bestimmten einfallenden Strahlintensität  $I_{beam}$  als Funktion des verwendeten Winkelbereichs auf dem oberen ADF-Detektor unterscheidet sich davon deutlich. Hier befindet sich das Gebiet geringerer Effizienz nicht außen, sondern in einer Richtung vom Loch ausgehend, so dass bei Einschränkung der Mittelwertsbestimmung auf diesen Bereich für  $I_{beam}$  ein bis zu 8 % geringerer Wert ermittelt wird. Bei einer Mittelung über das bei Messungen aktive Gebiet bis 208 mrad erhöht sich der Wert um 2 % gegenüber der vollständig gescannten Fläche bis 500 mrad. Dazwischen ergibt sich der fast identische Wert für  $I_{beam}$  bei Mittelung über das Gebiet bis 125 mrad, wobei der ineffiziente Schatten am Loch durch die reduzierte Zahl von weniger intensiven Pixeln am Außenrand des Detektors gerade ausgeglichen wird.

Es bleibt noch zu beschreiben, wie der Wert der Hintergrund-Intensität  $I_{offset}$  ermittelt wird. Hierfür kann ebenfalls sehr gut ein Detektorscan herangezogen werden, wobei LeBeau auch direkt in atomar aufgelösten HAADF-STEM-Bildern zuverlässig  $I_{offset}$  gefunden hat [15]. Übliche Vorgehensweise in beiden Fällen ist die Mittelung der Intensitäten der dunkelsten Bildpunkte, beispielsweise die ersten 1 % bis 2 % der Gesamtzahl, nachdem sie nach ihrer Intensität sortiert wurden. In dieser Arbeit werden im Detektorscan die 2 % geringsten Pixelintensitäten gemittelt, die im Bild meist nicht im Detektorloch, sondern weiter entfernt am Bildrand liegen. Damit ist der Schwarzwert gefunden, auf den mittels Offset-Vorspannung die Nullintensität hin verschoben wird, und sowohl  $I_{beam}$  als auch die Bildintensitäten  $I_{exp}$  können damit vor der Normierung korrigiert werden.

In Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 sind die experimentellen Detektorscans beider Detektoren des JEM2200FS in Berlin als Falschfarben-Darstellung durch MATLAB wiedergegeben. Die farbige Darstellung verdeutlicht die inhomogene Sensitivität der Detektoren, die teils auf den Szintillator, teils aber auch auf die Bauart mit Hohlraum im Quarzglas-Zylinder zurückzuführen ist. An den inneren und äußeren Rändern der Detektorflächen lässt sich der Intensitätsabfall zum Hintergrund erkennen, der aufgrund seiner Kontinuität die oben



(a) Eingelesener Rohdaten-Detektorscan des oberen ADF-Detektors in Falschfarben.

(b) Bestimmte Bildpunkte der Detektorfläche und des Offset-bedingten Hintergrunds.

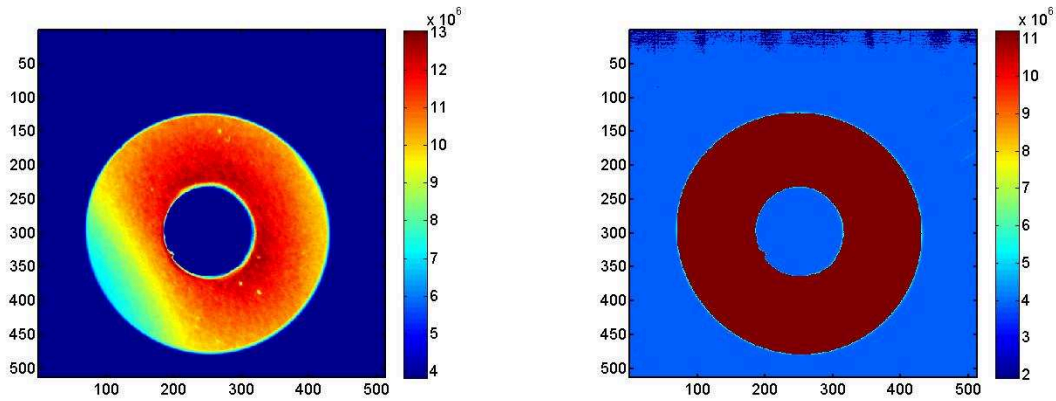
**Abbildung 3.7:** Zur Auswertung eines Detektorscans, hier vom oberen ADF-Detektor des JEM2200FS in Berlin mit einer Auflösung von 512 Bildpunkten Kantenlänge, wurde das Rohdaten-Bild in MATLAB importiert und in Abbildung 3.7(a) in Falschfarben dargestellt. Die Einstellungen der Signal verarbeitenden Elektronik waren *Brightness* 3535 und *Contrast* 958. Darin werden nach beschriebenen Kriterien die Detektorfläche (dunkelrot) und die Bildpunkte der Hintergrund-Intensität (dunkelblau) bestimmt, dargestellt in Abbildung 3.7(b). Hier ist ebenfalls das typische *Tailing* erkennbar, das nicht auf den Szintillator, sondern die elektronische Signalverarbeitung zurückzuführen ist.

beschriebenen Untersuchungen der Detektorflächen-Definition motivierte. Die Einstellungen der Signal verarbeitenden Elektronik waren für den oberen ADF-Detektor üblicherweise *Brightness* 3535 und *Contrast* 958 und für den unteren ADF-Detektor *Brightness* 3645 und *Contrast* 1139. In beiden Fällen ist der Offset-Wert der *Brightness* auf einer Skala von 0 bis 4000 (beliebige Einheiten) relativ hoch gewählt, während der Wert für *Contrast* relativ niedrig gewählt ist. Diese Werte eignen sich jedoch gut dafür die Feinheiten der Detektor-Szintillator-Eigenschaften darzustellen, ohne Teilbereiche des Szintillators oder ihn gar komplett zu übersättigen. Wie von LeBeau [15] und Rosenauer [124] für das FEI Titan 80/300 TEM/STEM-Gerät mit Fishione 3000 ADF-Detektor vorgeschlagen, werden die gleichen Einstellungen von *Brightness* und *Contrast* für die HAADF-Aufnahme, wie für den Detektorscan verwendet.

Während die beiden nur farbig dargestellten Abbildungen 3.7(a) und 3.8(a) entsprechend des tatsächlich relevanten Intensitätsbereichs skaliert sind, liegt der Fokus in den Abbildungen 3.7(b) und 3.8(b) auf der Unterscheidung der Bildpunkte, die zum Detektor bzw. zum Hintergrund beitragen. Allen Pixeln, die nach obigen Kriterien zur Detektorfläche sortiert wurden, wurde hier die Durchschnittsintensität auf dem Detektor zugeordnet. Sie sind als rote Fläche mit maximaler Intensität gezeigt. Die Bildpunkte, deren Intensität unterhalb

der Hintergrundschwelle liegen, sind in dunkelblauer Minimalintensität gezeigt. Keineswegs liegen diese im Detektorloch. Meist befinden sich die Punkte der geringsten Intensitäten weit weg vom Detektor, in der Nähe des Bildrands.

Hierbei spielt auch ein Effekt eine Rolle, der mit der am Detektor angeschlossenen Elektronik zusammenhängt. Das so genannte *Tailing*, also das Nachziehen eines Schweifs erhöhter Intensität an solchen Bildpunkten, die in Scanrichtung hinter dem Detektor liegen, ist eine Art residuales Signal, das bei einer Strahlposition auf dem Detektor verursacht, aber nicht vollständig dieser zugeordnet wurde. Stattdessen erfolgt die Zuordnung von Teilen der Intensität in diejenigen Bildpunkte, die in Scanrichtung als nächstes gerastert werden. Der Effekt ist konsistent bei gedrehter Scanrichtung und lässt sich durch entsprechend langsames Führen des Direktstrahls über die Detektorfläche vermeiden. Auch bei Berücksichtigung dieses Effekts und seiner entsprechenden Vermeidung liegen die Bildpunkte des Hintergrunds, wie im Scan des unteren ADF-Detektors in Abbildung 3.8, deutlich getrennt von der Detektorfläche.



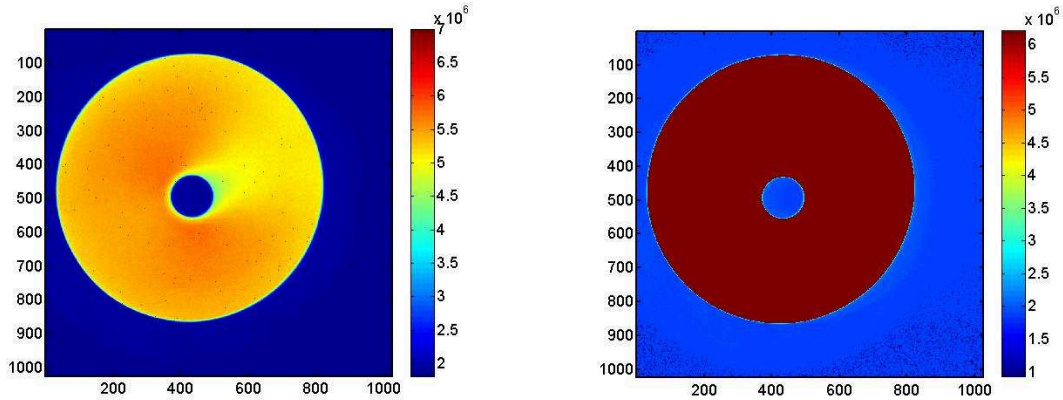
(a) Eingelesener Rohdaten-Detektorscan des unteren ADF-Detektors in Falschfarben.

(b) Bestimmte Bildpunkte der Detektorfläche und des Offset-bedingten Hintergrunds.

**Abbildung 3.8:** Unterer Detektorscan in farbiger Darstellung für einen besseren Eindruck von der inhomogenen Sensitivität des Szintillators und zur Unterscheidung der Detektorfläche von der Hintergrundfläche im Bild. Die Einstellungen der Signal verarbeitenden Elektronik waren *Brightness* 3645 und *Contrast* 1139.

Für die beiden Detektorscans des oberen ADF-Detektors in Abbildung 3.7 und des unteren ADF-Detektors in Abbildung 3.8 wurde in der bildverarbeitenden Mikroskopie-Software *Gatan Digital Micrograph* jeweils dieselbe Auflösung von  $512^2$  Bildpunkten gewählt. Bei Auswahl einer höheren Auflösung von beispielsweise  $1024^2$  Pixeln würde man außer der höheren

Genauigkeit zunächst keine Änderungen erwarten. Es kann jedoch eine um den Faktor 2 reduzierte Intensitätsskala beobachtet werden, wenn die Anzahl der Bildpunkte von  $512^2$  auf  $1024^2$  um den Faktor 4 erhöht wird, wie für Abbildung 3.9. Ursache dafür ist eine mit der Bildauflösung verbundene Standardeinstellung der Bit-Tiefe innerhalb der Software. Dies muss der Mikroskopiker beachten und entsprechend ändern, wenn eine Vergleichbarkeit gewährleistet sein soll.



(a) Eingelesener Rohdaten-Detektorscan des oberen ADF-Detektors in Falschfarben.

(b) Bestimmte Bildpunkte der Detektorfläche und des Offset-bedingten Hintergrunds.

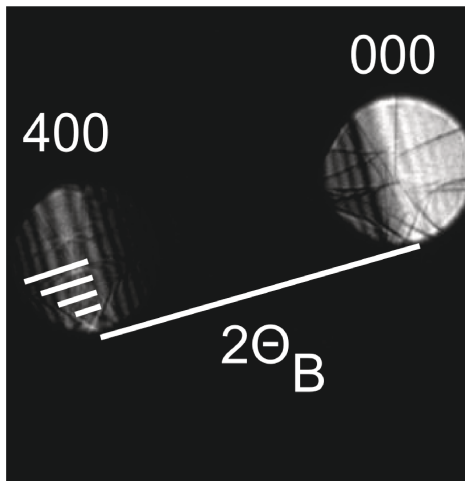
**Abbildung 3.9:** Hier ist in Abbildung 3.9(a) ein Detektorscan mit einer Auflösung von  $1024^2$  Pixeln gezeigt. Abbildung 3.9(b) zeigt auch hier die Pixel, die zum Detektor bzw. zum Hintergrund beitragen, unterschiedlich gefärbt. Beachtlich ist die Intensitätsskala, die durch die verbesserte Auflösung von  $512^2$  auf  $1024^2$  nach unten verschoben wird, trotz gleicher Einstellungen der Signal verarbeitenden Elektronik von *Brightness* 3535 und *Contrast* 958. So ist die gesamte Skala, insbesondere die Hintergrundintensität  $I_{offset}$ , um einen Faktor 2 kleiner, als bei der geringeren Auflösung. Dies ist ein Artefakt der bildverarbeitenden Mikroskopie-Software.

Ein weiterer Punkt, der sich kontraintuitiv verhält, ist die angezeigte Bildintensität bei Änderung der Belichtungszeit. Die Verweildauer des Elektronenstrahls an einer Position ( $x_P, y_P$ ) auf der Probe, die so genannte *dwell time*, kann direkt an der Mikroskop-Software über die Scan-Rate gesteuert werden. Damit sind Aufnahmezeiten zwischen 0,3 s im *rapid scan*-Modus und 123 s im langsamsten *record*-Modus für das gesamte Bild möglich. Bei Verwendung von *Gatan Digital Micrograph* übernimmt jedoch der Programmteil *digiscan* vollständig die Steuerung des Elektronenstrahls und definiert somit auch die *dwell time*, typischerweise zwischen 20  $\mu$ s und 100  $\mu$ s. Auch diese sollte der Mikroskopiker für die verschiedenen Auflösungen einander angleichen. Zwar sind in den Metadaten der fertigen Aufnahme im .dm3-Format unter *sample time* die Belichtungszeiten eingetragen, doch anhand der angezeigten Bildintensität kann dies im Nachhinein nicht erkannt werden, da *Gatan Digital Micrograph* bei unterschiedlichen Belichtungszeiten auch verschiedene Skalierungsfaktoren anzuwenden scheint.

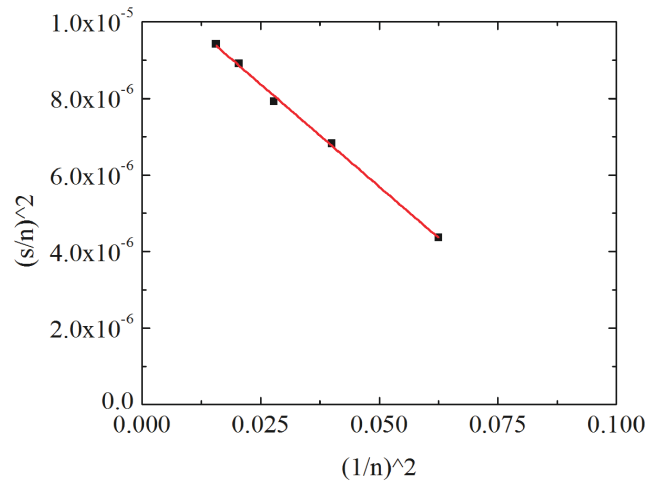
So resultiert die verbesserte Auflösung von  $512^2$  auf  $1024^2$  vielfach in einer halbierten Bildintensität. Außerdem kann durch eine Veränderung der in *digiscan* eingestellten *dwell time* keine entsprechende Veränderung der *counts* in der angezeigten Bildintensität beobachtet werden.

### 3.4 Konventionelle Bestimmung der Probendicke mittels CBED

Die genaue Dicke einer TEM-Probe an der untersuchten Probenposition spielt insbesondere bei der quantitativen Untersuchung der HAADF-Intensität eine entscheidende Rolle. Da die typische Dicke einer kristallinen Probe in der TEM von der Größenordnung 10 nm bis 100 nm ist und an unterschiedlichen Probenstellen sehr verschieden sein kann, empfiehlt sich die Messung möglichst direkt im Mikroskop. Um die Bestimmung der Probendicke durch Vergleich der HAADF-Intensität mit Simulationen zu validieren, bietet es sich daher an, anhand einer etablierten Methode wie Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) oder konvergente Elektronenstrahl-Beugung (CBED) eine Referenzdicke zu bestimmen. Da im Rahmen dieser Arbeit letztere Methode zum Einsatz kam, soll sie hier in ihren Grundzügen vorgestellt werden.



(a) Typische CBED-Abbildung.



(b) Auswertung mit linearem Fit.

**Abbildung 3.10:** Die CBED-Methode kann zur Bestimmung der lokalen Probendicke dienen. Die dazu notwendigen Größen werden in Abbildungen wie Abbildung 3.10(a) bestimmt und wie in Abbildung 3.10(b) aufgetragen. Aus der linearen Extrapolation ergibt sich die Probendicke.

Bei Beleuchtung einer kristallinen Probe durch einen konvergenten Elektronenstrahl, wie er im STEM üblich ist und in der Regel auch in konventionellen TEMs erzeugt werden kann,



erscheinen die gewohnten Bragg-Reflexe im Beugungsbild als ausgedehnte Scheibchen oder *Discs*, siehe Abbildung 3.10(a). Die Größe der Discs ist festgelegt durch den verwendeten Konvergenzwinkel des Strahls, ihr Abstand voneinander durch den Braggwinkel des jeweils zugrunde liegenden Reflexes. Verschiedene Einfallswinkel der Elektronen innerhalb des konvergenten Strahls führen durch Beugung an parallelen Kristallebenen und Interferenzen zu charakteristischen Linienmustern innerhalb der Discs. Die zentrale helle Linie erfüllt exakt die Bragg-Bedingung mit dem Winkel  $\Theta_B$  für diejenigen hkl-Ebenen mit dem Abstand  $d$ , die daran anschließenden Intensitätsminima haben zueinander den Abstand  $\Delta\Theta_i$ . Daraus ergibt sich mit der Wellenlänge der einfallenden Elektronen  $\lambda$  die Größe

$$s_i = \lambda \frac{\Delta\Theta_i}{2\Theta_B d^2}, \quad (3.7)$$

deren Komponenten bekannt bzw. die  $\Delta\Theta_i$  durch Vergleich mit  $\Theta_B$  im jeweils gleichen Bild messbar sind. Es wird dann die natürliche Zahl  $n_k$  gesucht, für die sich aus den Messpunkten aufgrund des folgenden Zusammenhangs eine Gerade ergibt, wie sie in Abbildung 3.10(b) zu sehen ist:

$$\frac{s_i^2}{n_k^2} + \frac{1}{\zeta_{hkl}^2 n_k^2} = \frac{1}{t^2}, \quad (3.8)$$

mit der Probendicke  $t$  und der Extinktionslänge des hkl-Strahls  $\zeta_{hkl}$ . Der Wert der Extinktionslänge kann dabei als Hilfe dienen, um  $t$  exakt zu bestimmen, da beide aus der grafischen Auswertung erhalten werden können. Je mehr Linien zur Auswertung dienen, desto genauer kann die lineare Extrapolation zu Probendicke und Extinktionslänge erfolgen. Die Extinktionslänge des (400)-Reflexes von GaAs bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV beträgt etwa 95 nm. Das hier vorgestellte Verfahren wird später in Abschnitt 6.2 zur Bestimmung der Probendicke an mehreren relevanten Stellen einer FIB-Lamelle angewandt und als Referenz für die Dickenbestimmung mittels HAADF-STEM und Simulationsergebnissen dienen.

**Zusammenfassung** Die beiden zentralen Gegenstände des methodischen Kapitels waren die Simulationsmethoden und Algorithmen zur quantitativen Auswertung sowie die umfassende Charakterisierung des Ringdetektors für (HA)ADF-Abbildungen. Für die vergleichende Auswertung wird die experimentelle Intensität auf die absolute Skala normiert, wofür zuvor die Werte der Offset- und Strahl-Intensität aus einem Detektorscan gewonnen werden. Die dazu vorgeschlagenen Verfahren wurden auf ihre Eignung überprüft und geeignete Parameter gefunden. Aktiver Winkelbereich und zugehörige Sensitivität der Detektoren werden als Simulationsparameter nun im folgenden Kapitel anhand simulierter Intensitäten diskutiert.



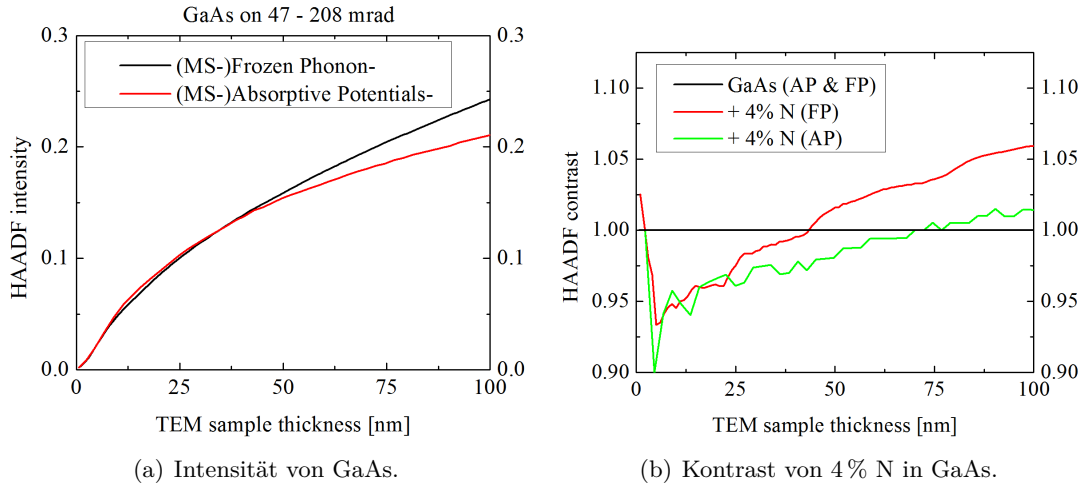
## 4 Simulationsparameter und ihr Einfluss auf die Ergebnisse

Hier soll nun mit der Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse begonnen werden, die sich aus den vorgestellten Simulationsmethoden ergeben. Dabei spielt das Blochwellen-Verfahren keine weitere Rolle, da die relevanten Materialien als Verbindungshalbleiter nicht ausreichend periodisch sind, um auf diese Weise beschrieben zu werden. Relevanter ist die Abgrenzung zwischen den beiden Multislice(MS)-Verfahren mit Verwendung absorptiver Potentiale (AP) bzw. in Frozen-Phonon(FP)-Näherung. Das MS-AP-Verfahren vernachlässigt die erneute thermisch diffuse Streuung (TDS) von Elektronen, die bereits ein TDS-Ereignis hinter sich haben. Im MS-FP-Verfahren hingegen werden diese Mehrfach-Ereignisse berücksichtigt, deren Einfluss besonders für dickere Proben relevant sein sollte.

Um die Relevanz dieses Unterschieds zu überprüfen, wurden Simulationen gleicher Materialien und sonstiger Parameter in beiden Verfahren AP und FP durchgeführt. Für die Intensität von GaP konnte in [109] gezeigt werden, dass die Vereinfachung im MS-AP-Verfahren bis zu einer Dicke von etwa 50 nm eine Abweichung von 5 % zum MS-FP-Verfahren nicht übersteigt und als gültig angenommen werden kann. Die vorliegende Arbeit behandelt neben GaP-basierten Materialien aber ebenso GaAs-basierte Verbindungshalbleiter, deren Streuverhalten durch größere durchschnittliche Kernladungszahl  $Z$  stärker ist. Außerdem soll hier die absolute Intensität eines Materials zur Probendickenbestimmung und das Intensitätsverhältnis verschiedener Materialien zur Konzentrationsbestimmung dienen.

Aus den genannten Gründen sind in Abbildung 4.1 die HAADF-Intensität von GaAs und das Kontrastverhalten von  $\text{Ga}(\text{N}_{0.04}\text{As}_{0.96})$  als Funktion der Probendicke gezeigt. In der Dickenabhängigkeit der GaAs-Intensität in Abbildung 4.1(a) wird eine akzeptable Übereinstimmung der beiden Verfahren bis zu einer Dicke von immerhin noch ca. 50 nm deutlich. Daran anschließend wird bei größeren Dicken die mehrfache Streuung der Elektronen relevant, so dass hier die Intensität durch MS-AP (rot im Bild) unterschätzt wird gegenüber der genaueren MS-FP-Rechnung (schwarz im Bild) und die Abweichung bis 100 nm bereits deutlich größer wird als 10 %.

Ebenso unerwünscht ist die fehlerhafte Einschätzung der Konzentration von beispielsweise N in GaAs. Dazu sind die dickenabhängigen Kontrastkurven basierend auf beiden Methoden berechnet worden und in Abbildung 4.1(b) vergleichend dargestellt. Hier wird deutlich, dass der Kontrast einer Materialkomposition, wie  $\text{Ga}(\text{N}_{0.04}\text{As}_{0.96})$ , zu einer anderen, hier GaAs, bereits bei solchen Dicken unterschiedlich aus den beiden Verfahren erhalten wird, bei denen das binäre Material noch keine nennenswerten Intensitätsunterschiede aufweist. So



**Abbildung 4.1:** Zum Vergleich der beiden Simulationsmethoden mit Multislice-Algorithmus sind ihre Ergebnisse, hier am Beispiel von GaAs-Intensität und Ga(NAs)-Kontrast, gezeigt. Der erhebliche Mehraufwand an Rechenleistung und -zeit für die MS-FP-Methode ist aufgrund der Abweichung der weniger exakten MS-AP-Methode gerechtfertigt.

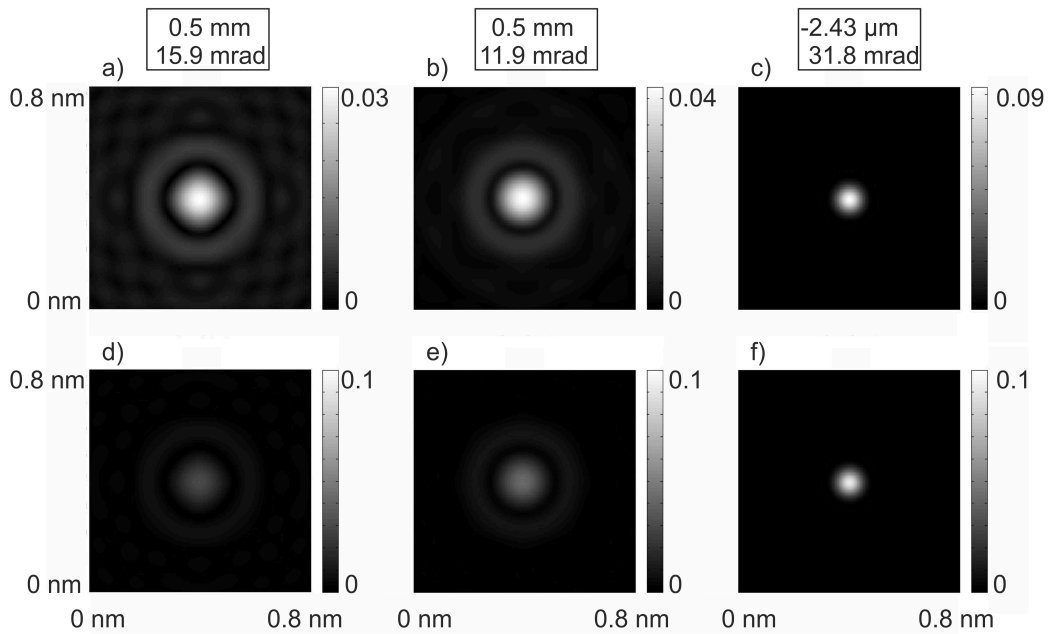
beginnt der Kontrast von  $\text{Ga}(\text{N}_{0.04}\text{As}_{0.96})$  mittels MS-AP berechnet (rot im Bild) bei etwa 25 nm einen anderen Verlauf zu nehmen, als das Ergebnis der aufwendigeren MS-FP-Methode (schwarz im Bild). Beide weisen zwar einen Verlauf von dunklem Kontrast ( $< 1 = I_{\text{GaAs}}$ ) zu hellem ( $> 1 = I_{\text{GaAs}}$ ) auf, dieser Wechsel wird jedoch im Ergebnis der MS-AP erst bei 70 nm erreicht, wohingegen er durch MS-FP simuliert bereits bei 40 nm stattfindet.

Die Unterschiede der Ergebnisse beider MS-Verfahren, die anhand von Intensität und Kontrast eines relevanten Materialsystems wie  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})/\text{GaAs}$  gezeigt wurden, treten demnach schon bei solchen Probendicken auf, die im Experiment schnell erreicht bzw. überschritten werden. Alle daran anschließenden relevanten Dickenbereiche wären also stark fehlerbehaftet und unzuverlässig bei der Bestimmung von Dicke und Konzentration mittels der absoluten Intensität. Der enorme rechnerische und damit zeitliche Mehraufwand für die Simulationen in MS-FP-Näherung gegenüber dem einfacheren MS-AP-Verfahren sind damit ausreichend begründet und gerechtfertigt.

## 4.1 Simulation der transmittierten Wellenfunktion

Für die Berechnungen der verschiedenen Wechselwirkungen einer Probe von bestimmter Dicke, Komposition, Orientierung und Struktur mit dem fokussierten Elektronenstrahl im STEM muss zunächst die Wellenfunktion des Strahls bestimmt werden. Von Relevanz sind dafür die experimentellen Parameter des Mikroskops, wie Beschleunigungsspannung, Konvergenzwinkel der Strahl begrenzenden Objektivapertur und die sphärische Aberrationskonstante des Objektivlinsensystems. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.2 neben dem Strahl

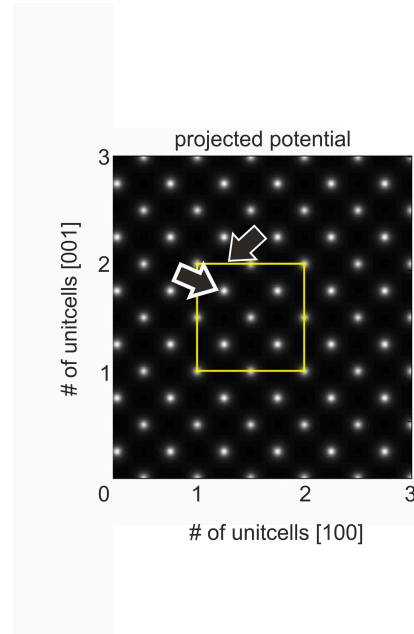
des unkorrigierten JEM2200FS in Berlin (Bildteile a) und d), lediglich unterschiedliche Intensitätsskala) auch für zwei weitere Konfigurationen der Elektronenstrahl gezeigt (jeweils identisch: b) und e), sowie c) und f)). In der oberen Reihe sind die Strahlen auf individueller Intensitätsskala gezeigt, was die jeweiligen Intensitätsverteilungen deutlicher macht. In der unteren Reihe sind sie zur Vergleichbarkeit auf einer gemeinsamen Skala dargestellt. Die Beschleunigungsspannung beträgt jeweils 200 kV und die sphärische Aberrationskonstante  $C_s$  liegt in den beiden ersten Spalten bei einem unkorrigierten Wert von 0,5 mm. Unterschiedlich ist hierbei der Konvergenzwinkel  $\alpha$  des Strahls. Dieser beträgt einmal 15,9 mrad im Fall von a) bzw. d), wie in der Konfiguration des verwendeten Mikroskops in Berlin. Zum Vergleich dazu beträgt der Konvergenzwinkel  $\alpha$  in b) bzw. e) 11,9 mrad. Dies ist der nach Scherzerbedingungen optimale Strahl für möglichst gute Auflösung in diesem Mikroskop. Die kleinste im Mikroskop verfügbare Blende mit einem Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  ergibt den etwas größeren, experimentell eingestellten Konvergenzwinkel.



**Abbildung 4.2:** Für die Simulation von (HA)ADF-Bildern wird im ersten Schritt der von den Mikroskopparametern beeinflusste Elektronenstrahl berechnet, der dann im MS-Algorithmus durch die Probe transmittiert wird. Gezeigt sind drei verschiedene Intensitätsverteilungen des STEM-Strahls berechnet für ein JEM2200FS mit 200 kV Beschleunigungsspannung. Die obere Reihe stellt die Intensitäten in jeweils individueller Skala dar, die untere Reihe auf einer gemeinsamen Skala. Der Strahl in a) bzw. d) weist entsprechend der Konfiguration des unkorrigierten Berliner Mikroskops einen Konvergenzwinkel von  $\alpha = 15,9 \text{ mrad}$  und eine sphärische Aberrationskonstante von  $C_s = 0,5 \text{ mm}$  auf. Der nach Scherzer optimale Wert von  $\alpha = 11,9 \text{ mrad}$  ging ein in b) bzw. e). Nach  $C_s$ -Korrektur beträgt der Wert im Optimum  $C_s = -0,00243 \text{ mm}$  und in den Strahl gehen Winkel bis  $\alpha = 31,8 \text{ mrad}$  ein.

Der etwas „zu große“ Konvergenzwinkel führt zu einem reduzierten Intensitätsmaximum, gegenüber der optimalen Konfiguration um etwa 25 %. Statt dessen zeigt der Strahl auch über den Beugungsring hinaus auch leicht erhöhte Intensität, was bei Scherzerbedingungen deutlich reduziert ist. Eine viel deutlichere Optimierung des Strahlprofils wird möglich durch die Verwendung von mehrpoligen Korrektorlinsen, wodurch der Wert der sphärischen Aberrationskonstante  $C_s$  optimal eingestellt werden kann. Für das JEM2200FS ergibt sich nach  $C_s$ -Korrektur ein Wert von  $C_s = -0,002\,43\text{ mm}$ , was gleichzeitig eine Vergrößerung des Strahlkonvergenzwinkels  $\alpha$  auf  $31,8\text{ mrad}$  zulässt, ohne dass störende Aberrationen eingehen. Das resultierende Strahlprofil ist in den Teilen c) und f) der Abbildung 4.2 gezeigt. Die Maximalintensität ist damit mehr als doppelt so hoch und neben dem Hauptmaximum erscheinen weder Beugungsring noch eine weitere Intensitätsverteilung. Der Strahldurchmesser ist dabei gleichzeitig etwa einen Faktor 2 kleiner, womit das Kristallgitter kleinschrittig abgerastert werden kann.

**Abbildung 4.3:** Die Projektion des Potentials eines in kubischer Zonenachse orientierten GaAs-Kristalls, genauer der Realteil des elastischen Streupotentials  $V(\mathbf{R})$ , siehe auch Abschnitt 2.2.2. Die Dicke beträgt  $100\text{ nm}$  und dargestellt ist in x- und y-Richtung eine Ausdehnung der Superzelle von jeweils 3 Einheitszellen. Die Fläche der mittleren Einheitszelle wird in der Simulation gescannt, hier hell umrandet. Dort markieren Pfeile zwei markante Strahlpositionen: der dick umrandete Pfeil markiert eine Position direkt auf einer Atomsäule, der dünn umrandete eine genau zwischen den Atomsäulen des Kristalls.



Das Streupotential eines zu simulierenden Kristalls ist in Abbildung 4.3 in Projektion entlang einer kubischen Zonenachse gezeigt. Dargestellt sind hier in x- und y-Richtung je 3 Einheitszellen, während die z-Richtung der Blickrichtung, bzw. der Strahlrichtung entspricht. In dieser variiert die Zahl der Einheitszellen je nach zu simulierender Probendicke. In der Realität sind die Wellenfunktion des Elektronenstrahls und das Potential des Kristallgitters kontinuierliche Größen, die für die Simulationen diskretisiert werden müssen. Dieses sogenannte *Sampling* muss umso genauer sein, je größer der relevante Winkelbereich bis  $\theta_{max}$  ist, und ist abhängig von der Beschleunigungsspannung in Form der Elektronen-Wellenlänge  $\lambda$ . Der in der Simulation berücksichtigte Maximalwinkel  $\theta_{max}$  muss dabei nicht nur den

vollständigen Detektorwinkelbereich enthalten, sondern für den Fall von Mehrfachstreuung auch darüber hinaus gehen. Bei Beachtung des *Nyquist-Shannon-Theorems* [136, 137] werden beide Funktionen exakt genug beschrieben, wenn

$$N_x \geq 2 \cdot \frac{a \cdot \theta_{max}}{\lambda} \quad (4.1)$$

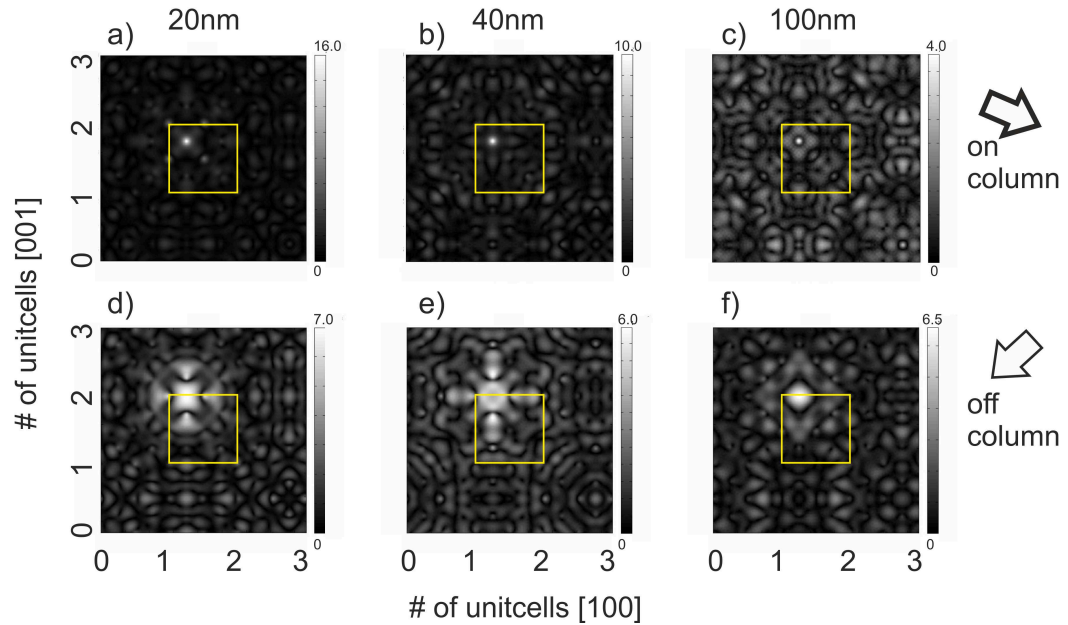
erfüllt ist mit der Pixelzahl innerhalb der Gitterkonstante  $a$ , in x-Richtung  $N_x$  (y analog). Für einen Detektorwinkel von maximal 208 mrad und die Gitterkonstante von GaAs folgt bei 200 kV die Forderung, dass Wellenfunktion und Kristallpotential an mindestens  $N_x = 94$  Positionen auf der Länge einer Einheitszelle berechnet werden müssen. Da die FFT eine Faktorisierbarkeit dieser Zahl ausnutzen kann, ist die Wahl einer geraden Zahl obligatorisch, daraus eine 2er-Potenz zu machen, aber nicht zwingend notwendig. In der Praxis hat sich allerdings gezeigt, dass die Streuintensitäten in großen Winkelbereichen zuverlässiger berechnet werden, wenn hier ein zusätzlicher Faktor 2 verwendet wird. Für die Simulationen von GaP- und GaAs-basierten Materialien in STEMsim wird daher in der Regel  $N_x = N_y = 200$  gewählt, so dass auf der Fläche einer Einheitszelle insgesamt  $200^2 = 40000$  Punkte berechnet werden. Davon unabhängig ist jedoch die Zahl der Strahlpositionen auf einer Einheitszelle, wofür bereits 10 oder 20 Pixel je Richtung ausreichen, um daraus eine bessere Abbildung zu interpolieren oder einen zuverlässigen Mittelwert über die Einheitszelle zu bilden.

In der Simulation wird ein unendlich ausgedehntes Potential durch periodische Randbedingungen erreicht. Der rechte Rand ist also identisch mit dem linken Rand des Bildes, ebenso der obere mit dem unteren Rand. Wird bei einer Strahlposition also Intensität im Kristall bis zum Rand gestreut, so tritt sie an der gegenüberliegenden Seite wieder in das Bild ein. Um diesen *wrap-around-error* möglichst klein zu halten, werden Superzellen aus je 7 Einheitszellen in x- und y-Richtung simuliert und nur Strahlpositionen in der mittleren Einheitszelle gewählt. Bei der angesprochenen *Sampling*-Genauigkeit und einer Kristalldicke von 200 nm bzw. circa 350 *Slices* erreicht allein das Kristallpotential als Summe aller *Phasegratings* eine Größe von circa 2,8 GB.<sup>1</sup> Dies ist eine (mittlerweile nicht mehr so) große Herausforderung an den Hauptspeicher der verwendeten Computer, aber dennoch eine enorme Ersparnis verglichen mit einem vollständigen *Sampling* eines nicht vereinfachten Potentials, wie es durch die Projektion in *Slices* durchgeführt wird.

Wird die Wellenfunktion des einfallenden Strahls, wie oben gezeigt, mittels MS-Algorithmus durch das diskretisierte Kristallpotential propagiert, erhält man für jede *Slice* die austretende Wellenfunktion, die dann in die darauf folgende *Slice* eintritt. In Abbildung 4.4 sind die Wellenfunktionen beim Austritt aus einem GaAs-Kristall verschiedener Dicken gezeigt, auf einem Bildausschnitt identisch zu dem in Abbildung 4.3 mit 3 mal 3 Einheitszellen. In den dargestellten Schritten von a)/d) 20 nm, b)/e) 40 nm, c)/f) 100 nm wird deutlich, dass sich die Wellenfunktion auch über den Atomsäulenabstand hinweg verbreitert, dabei jedoch auf die Positionen der Atomsäulen konzentriert, wie es von der *Channelling*-Theorie beschrieben wird. Zu beachten ist hierbei, dass die Position des Elektronenstrahls in der oberen Reihe

---

<sup>1</sup>Berechnet bei einfacher Genauigkeit, 4 Byte je Wert.

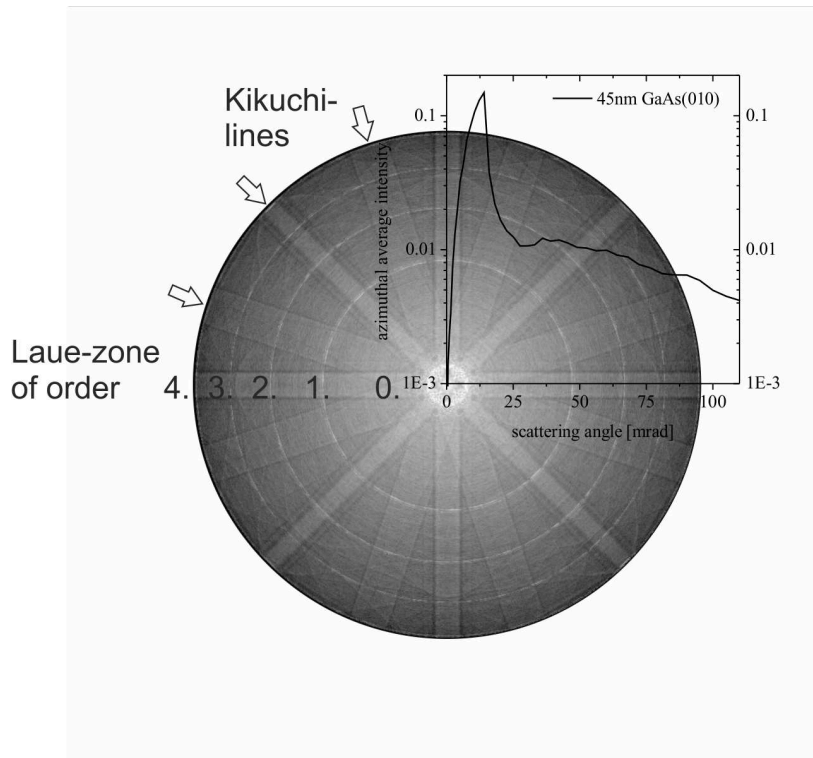


**Abbildung 4.4:** Mit dem Strahlprofil des Berliner JEM2200FS (siehe in Abbildung 4.2 die Teile a)/d) ) simulierte Wellenfunktionen, wie sie aus einem [010]-GaAs-Kristall verschiedener Dicken austreten, wenn der Strahl exakt auf einer Atomsäule bzw. genau zwischen ihnen positioniert ist. Der Bildausschnitt entspricht exakt dem in Abbildung 4.3 gezeigten, wo die beiden Strahlpositionen bereits markiert waren. Verwendet wurde hierfür die MS-AP-Näherung für die Probedicken a)/d) 20 nm, b)/e) 40 nm, c)/f) 100 nm. Die Spannweite der Skala verringert sich stark mit zunehmender Dicke. Zwei kleine weiße Pfeile in a) und d) weisen von einer Atomsäule auf zwei benachbarte. Die Verteilung der Wellenfunktion nimmt drastisch über diesen Säulenabstand hinweg zu, konzentriert sich aber deutlich auf die Atomsäulen, wie es die *Channelling*-Theorie beschreibt.

auf einer Atomsäule liegt und im Gegensatz dazu in der unteren Reihe genau in einem Zwischenraum. Abbildung 4.3 zeigt die beiden Strahlpositionen durch zwei Pfeile markiert, der dick umrandete auf einer Atomsäule und der dünn umrandete zwischen den Atomsäulen. Im ersten Fall verbleibt der Großteil der Intensität auf der ursprünglichen Säule oder wechselt auf die benachbarten Atomsäulen. Auch bei Positionierung des Strahls zwischen den Säulen teilt sich die Intensität zu großen Teilen auf die unmittelbar nächsten Säulen auf, statt komplett zwischen ihnen hindurch zu propagieren.

Aus solchen Wellenfunktionen lässt sich für jede Strahlposition und für jede Probedicke die Fourier-Transformierte berechnen. Ihr entspricht gerade die Fraunhofer-Näherung der Beugung ins Fernfeld. Die Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnis einer solchen FFT der austretenden Wellenfunktion für einen 45 nm dicken [010]-GaAs-Kristall. Das Beugungsbild unter konvergenter Beleuchtung enthält die Lauezonen bis zur vierten Ordnung und auch die Kikuchi-Linien aus der Beugung von bereits gestreuten Elektronen. Im Hintergrund ist die

relativ homogen verteilte TDS, die thermisch diffuse Streuung erkennbar, die aus insgesamt 16 Gitter-Konfigurationen berechnet wurde.



**Abbildung 4.5:** Das Beugungsbild eines 45 nm dicken [010]-GaAs-Kristalls unter konvergenter Beleuchtung mit dem zugehörigen azimuthal integrierten Intensitätsverlauf als Funktion des Streuwinkels. Die Intensitäten sind logarithmisch dargestellt, damit die Laue-zonen von 0. bis 4. Ordnung, sowie die *Kikuchi*-Linien erkennbar sind. Eingegangen sind in diese Simulation 16 unterschiedliche Konfigurationen des thermisch bewegten Kristallgitters.

Durch die azimuthale Integration der Intensität des konvergenten Beugungsbildes für alle Winkel ergibt sich die radiale Abhängigkeit der Streuintensität. Diese ist oben rechts in Abbildung 4.5 dargestellt, aufgrund der schnell abfallenden Intensität halblogarithmisch aufgetragen und hier so positioniert, dass die Winkel des Plots auf die des Beugungsbilds passen. Im Folgenden werden statt der austretenden Wellenfunktionen oder der Beugungsbilder meist diese Plots diskutiert. Zunächst soll die Abhängigkeit der Intensität von Streuwinkel und Probendicke betrachtet werden.

## 4.2 Ungewichtete ADF-Intensität abhängig von Streuwinkel und Probendicke

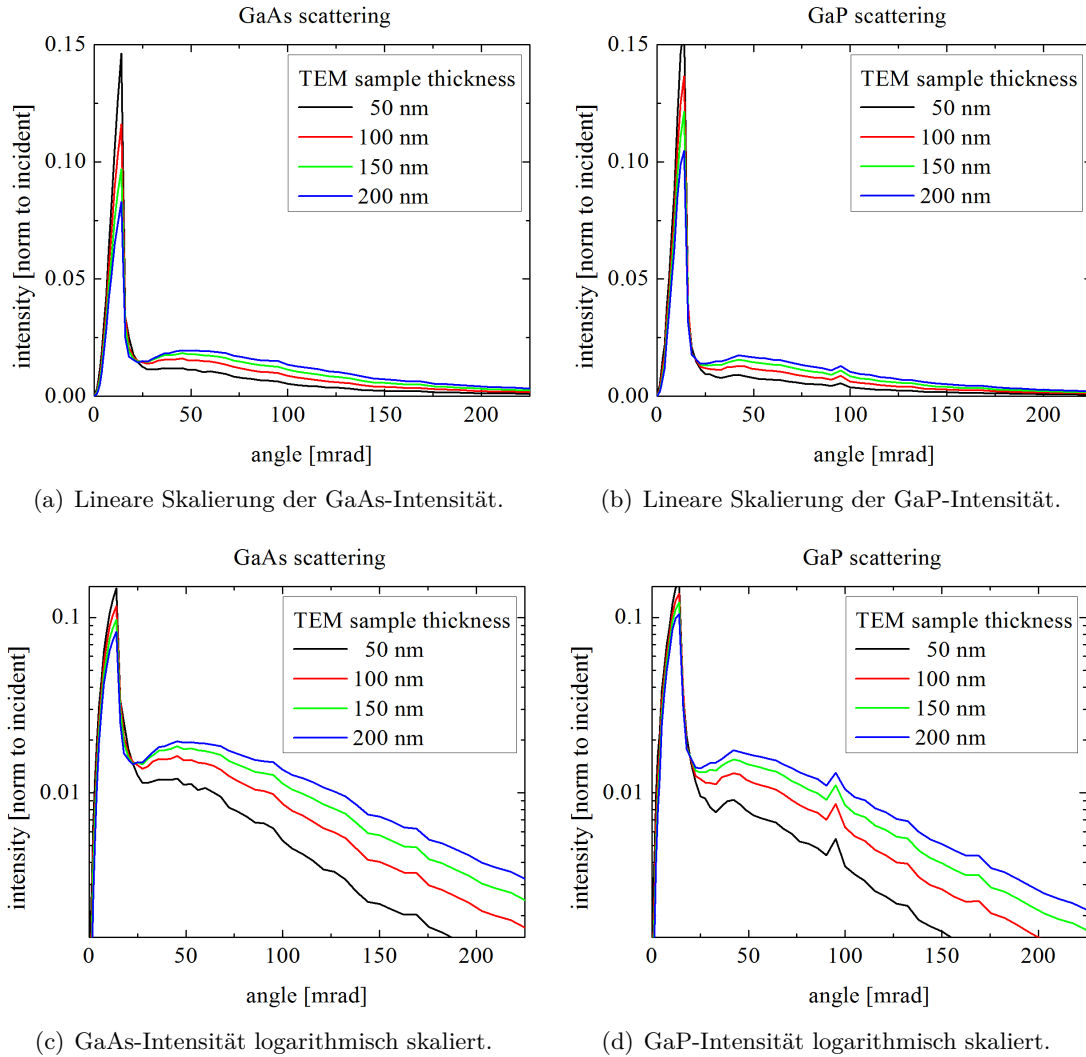
Nachdem dargestellt wurde, weshalb sich der Aufwand der Frozen-Phonon-Näherung lohnt, sollen nun die grundlegenden Eigenschaften der Simulationsergebnisse diskutiert werden. Dabei wird zunächst die teilweise inhomogene Detektoreffizienz ignoriert und nicht durch eine Gewichtung der Simulationsergebnisse berücksichtigt. Die simulierte ADF-Intensität soll stattdessen abhängig vom Winkel der Streuung und von der Dicke der Probe untersucht werden. Dazu ist die Winkelabhängigkeit der Intensität in Abbildung 4.6 für Winkel bis 300 mrad und für verschiedene Probendicken von GaAs und von GaP in Schritten von 50 nm bis 200 nm gezeigt.

Die simulierte Intensität von GaAs ist in Abbildung 4.6(a) auf linearer Skala und zur besseren Anschauung halblogarithmisch in Abbildung 4.6(c) geplottet. Gezeigt ist für jeden Streuwinkel das relevante azimutale Integral der Intensität, da ohnehin durch den ringförmigen ADF-Detektor im Mikroskop jegliche nähere Richtungsinformation verloren geht. Sehr viel Intensität wird durch Beugung in den Bereich kleiner Winkel bis 20 mrad gestreut, wobei erkennbar ist, dass dieser stark vorwärts gerichtete, kohärente Intensitätsanteil mit zunehmender Probendicke abnimmt. In großen Winkelbereichen jedoch, ab oberhalb von 30 mrad, wird die Intensität mit zunehmender Probendicke deutlich angehoben, da aus der kohärenten Wellenfunktion des Elektronenstrahls Intensität durch TDS-Ereignisse zu großen Winkeln hinaus gestreut wird. Dieser Anteil der Intensität nimmt mit zunehmendem Streuwinkel nur langsam ab.

Dieses Verhalten gilt qualitativ genauso für die Intensität von GaP, gezeigt in Abbildung 4.6(b) bzw. Abbildung 4.6(d). Beim direkten Vergleich mit dem Intensitätsverlauf der Streuung aus GaAs kann jedoch festgestellt werden, dass die Intensität in hohen Winkeln für alle gezeigten Dicken geringer ist und stattdessen im stark vorwärts gerichteten kohärenten Intensitätspeak verbleibt. Weiterhin sind besonders bei hohen Winkeln in den halblogarithmischen Plots mehrfache Zusatzpeaks zu erkennen. Diese liegen bei etwa 95 mrad, 130 mrad und 170 mrad und geben die höhere Intensität durch die dort liegenden HOLZ-Linien wieder, die bereits in anderen Abbildungen gezeigt waren. Es handelt sich dabei also um etliche intensive Bragg-Reflexe und demnach um einen Intensitätsbeitrag kohärenten Charakters, der zwar relativ klein ist, aber dennoch zur ADF-Intensität beiträgt, sofern der Winkelbereich des Detektors diese Winkel abdeckt.

Während die bislang diskutierten Intensitätsverläufe die Winkelabhängigkeit für verschiedene Dicken zeigten, so gehört zu den Variablen der ADF-Intensität auch die Strahlposition auf der kristallinen Probe. Statt wie bisher den Mittelwert der Intensität einer GaAs- bzw. GaP-Einheitszelle als Funktion der Dicke und des Winkels zu betrachten, soll nun der Winkelbereich bei 47 mrad bis 208 mrad fixiert werden, was für die Abbildung mit dem oberen ADF-Detektor typisch ist.

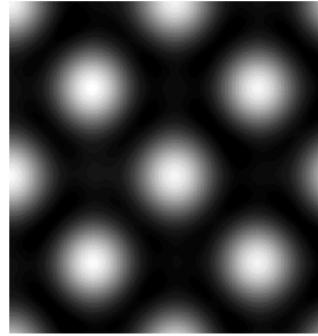




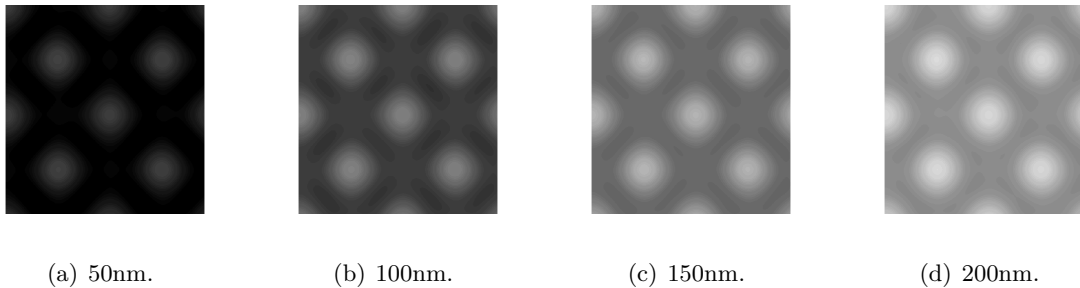
**Abbildung 4.6:** Winkelabhängige Intensität von GaAs und GaP für verschiedene Probendicken. Je nach eingestellter Kameralänge am STEM kann durch den ADF-Detektor daraus ein bestimmter Winkelbereich zur Integration ausgewählt werden.

Auf diesem Winkelbereich wird nach Simulationen für den Bereich einer 200 nm dicken GaAs-Superzelle je nach Position des Elektronenstrahls eine Intensität zwischen etwa 26 % und 36 % der einfallenden Strahlintensität erreicht. Das daraus resultierende Bild, nach der Simulation noch zweidimensional interpoliert, ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Weil sich Ga und As in ihrer Kernladungszahl nur sehr wenig unterscheiden, ist in diesem hochaufgelösten (simulierten) Bild kaum ein Intensitätsunterschied zwischen den verschiedenen Atomsäulen sichtbar. Aus diesen Strahlpositionsaufgelösten Simulationsergebnissen spielt im weiteren Verlauf nur der Intensitätsmittelwert über die Fläche der Einheitszelle eine Rolle, da die für diese Arbeit relevanten Untersuchungen nicht in Hochauflösung stattfinden.

**Abbildung 4.7:** Simuliertes (und anschließend zweidimensional interpoliertes) HAADF-Bild einer GaAs-[010]-Einheitszelle mit einer Dicke von 200 nm, einem Strahlkonvergenzwinkel von 15,9 mrad und einem Detektorwinkel von 47 mrad bis 208 mrad. Die Intensitätsskala ist voll aufgezogen zwischen den Extrema des Bildes von 26 % bis 36 % der Strahlintensität.

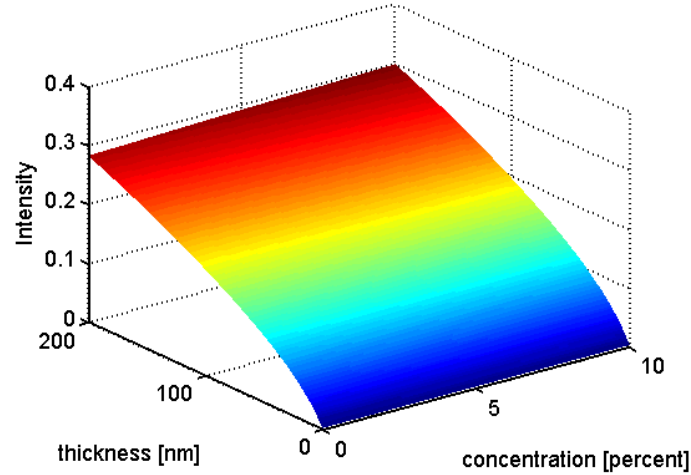


Wie sich dieser Wert für verschiedene Dicken verhält, zeigt die Abbildung 4.8 exemplarisch für GaAs. Hier wurde die Intensitätsskala aller Bilder gleich gewählt, damit sie direkt miteinander vergleichbar sind. Es wird ersichtlich, dass die mittlere Intensität mit zunehmender Kristalldicke ansteigt. Keineswegs liegt dies aber nur an einer größeren Intensität für Strahlpositionen auf oder an den Atomsäulen, sondern für große Probendicken ebenso an der erhöhten Intensität für Positionen zwischen den Atomsäulen. Hier wird bei dicken Kristallen auch aus diesen Strahlpositionen sukzessive Intensität heraus gestreut, so dass das Intensitäts-Minimum für 150 nm bereits das Intensitäts-Maximum für 50 nm übertrifft.



**Abbildung 4.8:** Simulierte GaAs-[010]-Einheitszellen für verschiedene Dicken, gerechnet mit Parametern wie für Abbildung 4.7 angegeben. Zum Vergleich sind sie mit identischer Intensitätsskala (von 10 % bis 40 % der Strahlintensität) dargestellt.

Neben der Probendicke  $T$  ist eine weitere Materialvariable, die die HAADF-Intensität beeinflusst, die Zusammensetzung oder Komposition des Kristalls. Je nach Konzentration  $C$  einer weiteren Atomsorte auf einem Untergitter des Kristalls kommt es zu weiteren Änderungen der Intensität. Die Ursachen hierfür können einfach mit der Änderung der durchschnittlichen Kernladungszahl  $Z$  des Materials zusammenhängen oder indirekt mit strukturellen Änderungen, die durch den Einbau von Fremdatomen im Kristall eingeführt werden.



**Abbildung 4.9:** Die Simulationen von GaP mit As-Konzentrationen  $C$  bis 10 % und Probendicken  $T$  bis 200 nm mit den entsprechenden Mikroskopparametern ergeben die Intensitäten, die zu der hier dargestellten Fläche der sogenannten  $C$ - $T$ -Matrix interpoliert werden können. Hiermit erfolgt dann der Vergleich der normierten experimentellen Intensitäten zur Bestimmung von Dicke und anschließend Konzentration. Die hier gezeigte Intensitätsabhängigkeit gilt für den Winkelbereich des oberen ADF-Detektors und wurde noch nicht mit seiner Sensitivitätskurve gewichtet.

Aus den Simulationen verschiedener Probendicken  $T$  (in Schritten einer Einheitszellendicke) und verschiedener Konzentrationen  $C$  (in Schritten von 1 % bis 2 %) ergeben sich eine Vielzahl simulierter Bilder von Einheitszellen unterschiedlicher mittlerer Intensität für einen festen Winkelbereich des Detektors. Für die systematische Betrachtung und weitere Auswertung werden diese Intensitäts-Werte  $I(C, T)$  in einer so genannten  $C$ - $T$ -Matrix zusammengefasst und dazwischen interpoliert, wie in Abbildung 4.9 exemplarisch für  $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})/\text{GaP}$  gezeigt. Entlang der Achse *thickness* erkennt man die für alle Konzentrationen  $C$  typische Abhängigkeit der ADF-Intensität von der Probendicke, die nach monotonem Anstieg dann erst bei einigen 100 nm ein Maximum erreicht. Der Schnitt durch die Fläche bei 200 nm verdeutlicht den typischen Einfluss der Konzentration  $C$  auf den Intensitätsverlauf einer festen Probendicke. In diesem Beispiel handelt es sich um einen steten Anstieg der Intensität mit zunehmender As-Konzentration in GaP, weil dadurch die durchschnittliche Kernladungszahl  $Z$  erhöht wird.

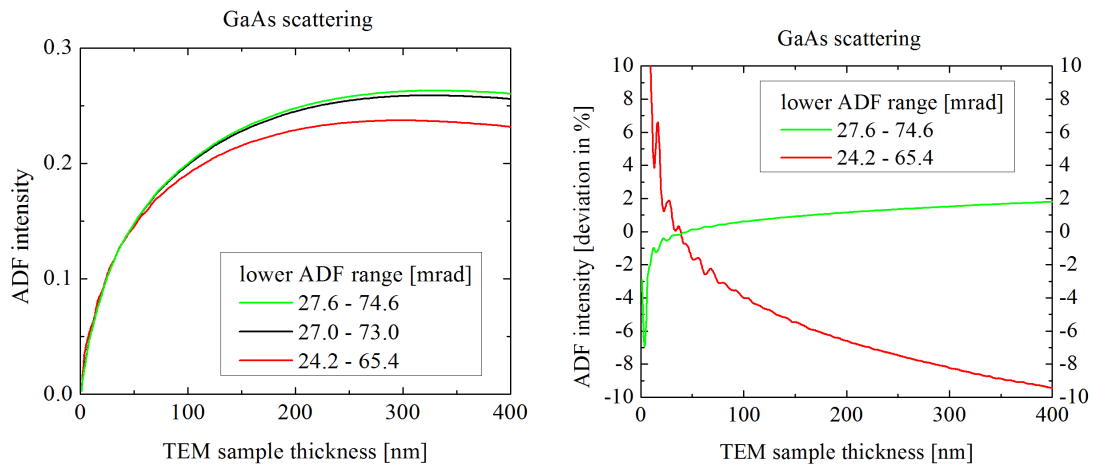
Anhand der Werte in einer solchen  $C$ - $T$ -Matrix, die individuell für jedes Materialsystem, jeden Parametersatz der Mikroskop-Einstellungen und jeden Winkelbereich berechnet werden kann, werden bei der Evaluation der Pixelintensitäten eines experimentellen Bildes zunächst die Intensitäten von Strahlpositionen mit einer bekannten Zusammensetzung zur Messung der Probendicke verwendet. Diese kann im Bild über die Bereiche unbekannter Konzentration inter- bzw. extrapoliert werden. Nachdem damit der Intensitätsbeitrag der Probendicke ermittelt ist, können anschließend weitere Intensitätsänderungen mit einer Änderung der

Konzentration verknüpft werden. Dafür wird entlang der für jeden Bildpixel festgestellten Dicke die experimentelle Intensität gesucht und somit die jeweils zugehörige Konzentration bestimmt. Auf diese Weise kann eine orts aufgelöste Karte der Probendicke und der Probenkonzentration ermittelt werden.

### 4.3 Einfluss von Form und Sensitivität des Detektors auf die ADF-Intensität

Der ringförmige ADF-Detektor, mit dem die ADF-Intensität für jede Strahlposition gemessen wird, integriert den Teil der Beugungsbild-Intensität, der auf seine Szintillator-Oberfläche trifft. Seine Beschreibung durch eine Detektorfunktion, die in erster Näherung auf der Fläche nur den Wert 1 annimmt und sonst überall 0 ist, soll hier erweitert werden durch eine Betrachtung des Effekts von Fehlern bei der Bestimmung von Innen- und Außenwinkel, sowie durch die volle Berücksichtigung der teilweise inhomogenen Detektor-Effizienz in Form einer winkelabhängigen Sensitivitätskurve.

#### Fehlerabschätzung der Winkelbestimmungen



(a) GaAs-Intensitätsverlauf für verschiedene Innenwinkel. (b) Relativer Intensitäts-Fehler aus Innenwinkel-Bestimmung.

**Abbildung 4.10:** Simulierte GaAs-Intensitäten für die experimentell bestimmten effektiven Ausmaße des unteren ADF-Detektors im Vergleich mit den nach Fehlerabschätzung möglichen Ergebnissen.

Dazu soll wieder exemplarisch die simulierte Intensität eines GaAs-Kristalls als Funktion der Probendicke dienen. Verglichen werden zunächst die ADF-Intensitäten für die Winkelbereiche, die sich aus der Bestimmung des Innenwinkels für den unteren ADF-Detektor ergaben

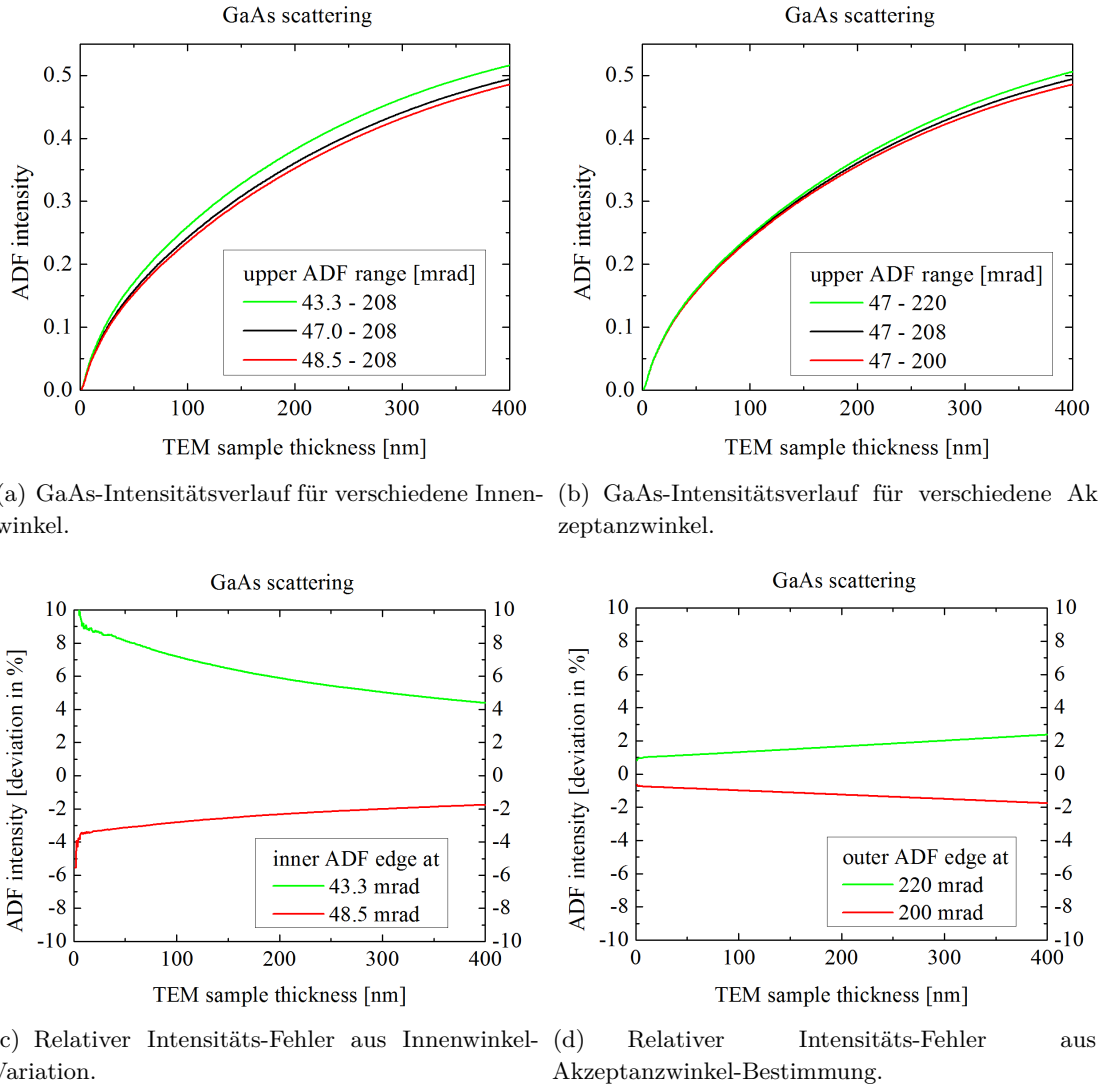
(siehe dazu auch Abbildung 3.2(a)). Der Detektor kann in seiner vollen Größe abgebildet werden und seine komplette Fläche trägt im Experiment zur Intensitätsmessung bei. Bei einer Unsicherheit des bestimmten Innenwinkels ergibt sich damit automatisch auch eine Unsicherheit im Außenwinkel. Die GaAs-Intensitäten dieser 3 verschiedenen Winkelbereiche sind in Abbildung 4.10(a) den zugehörigen relativen Abweichungen vom Winkelbereich des besten Kompromisses 27 mrad bis 73 mrad in Abbildung 4.10(b) gegenübergestellt.

Beim Intensitätsverlauf ist zunächst auffällig, dass bei ca. 250 nm bis 300 nm Probendicke eine Sättigung bzw. ein Maximum der Intensität erreicht ist. Ursache hierfür ist die endliche Detektorgröße und die Verwendung in einem relativ kleinen Winkelbereich, so dass für zunehmende Probendicke der Intensitätsanteil ansteigt, der in noch größere Winkel gestreut und nicht mehr auf dem unteren ADF-Detektor gemessen wird. Die Intensität und auch die entsprechende relative Abweichung zeigt vor allem bei einer Korrektur des Innenwinkels zum kleineren Wert einen großen Unterschied. Mit zunehmender Probendicke nimmt dieser kontinuierlich zu und erreicht bei 400 nm Dicke immerhin schon 10 % Abweichung, auch wenn dieser Dickenbereich in der Praxis eher keine Rolle mehr spielt. Der Effekt einer Korrektur zum etwas größeren Innenwinkel hingegen ist für sämtliche Probendicken vergleichsweise gering.

Für den Fall des oberen ADF-Detektors soll ebenso eine Fehlerbetrachtung vorgenommen werden. Dabei ist die Situation insofern eine andere, als durch eine Unsicherheit im Innenwinkel keine Variation des Außenwinkels bedingt wird. Der Detektor ist ja wesentlich größer als der von der Objektivlinse zugelassene Winkelbereich. Es ist daher sinnvoll die Unsicherheiten von Innenwinkel und Außenwinkel getrennt voneinander zu betrachten und den jeweiligen Effekt anhand der simulierten GaAs-Intensität zu prüfen.

Somit zeigt Abbildung 4.11(a) bei konstantem maximalen Akzeptanzwinkel der Objektivlinse die GaAs-Intensitäten für drei verschiedene Innenwinkel. Die Unterschiede der Intensitäten resultieren demnach einzig aus der Hinzunahme bzw. dem Weglassen derjenigen Streuintensität zwischen 47 mrad Innenwinkel und den Grenzwerten des Fehlerintervalls. Erneut ist auch die relative Abweichung gezeigt, welche sich aus dem Vergleich für die verschiedenen Probendicken ergibt (Abbildung 4.11(c)). Für sehr dünne Proben ergibt sich ein recht großer Fehler von fast 10 % für den kleineren Innenwinkel, der kontinuierlich sinkt und bei einer Dicke von 100 nm immerhin noch 7 % beträgt. Mit dem größeren Wert des Innenwinkels wäre eine über die Probendicken hinweg recht konstante Abweichung von 2 % bis 3 % verbunden.

Zur Fehlerbetrachtung für den effektiven Außenwinkel des oberen ADF-Detektors, also den bestimmten Akzeptanzwinkel der Objektivlinse, sind die GaAs-Intensitäten in Abbildung 4.11(b) dargestellt und die zugehörigen relativen Fehler in Abbildung 4.11(d). Die Intensitätskurven liegen dichter beieinander als beim Fehler des Innenwinkels und die relative Abweichung durch einen Fehler des effektiven Außenwinkels überschreitet kaum 2 %. Aufgrund der in großen Winkelbereichen wesentlich kleineren ADF-Intensität ist klar, dass die Fehler hier insgesamt kleiner ausfallen. Ebenfalls ist klar, dass die Fehler im effektiven Außenwinkel mit größeren Probendicken wichtiger werden, da dadurch auch die Intensität in diesem Winkelbereich ansteigt.

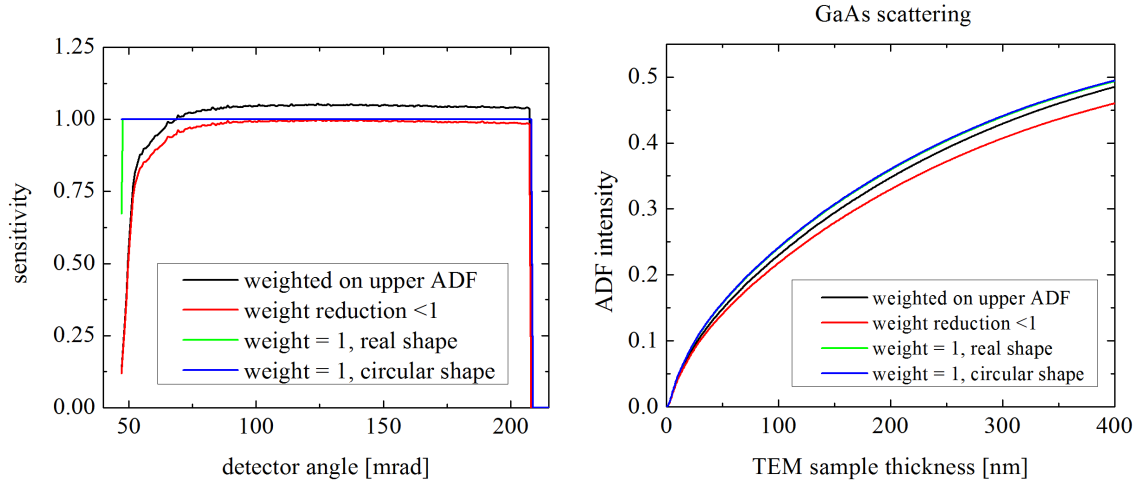


**Abbildung 4.11:** Simulierte GaAs-Intensitäten für die experimentell bestimmten effektiven Ausmaße des oberen ADF-Detektors im Vergleich mit den nach Fehlerabschätzung möglichen Ergebnissen.

### Gewichtung mittels Sensitivität

Simulierte ADF-Intensitäten von GaAs sind bislang zwar für verschiedene Winkelbereiche betrachtet worden, enthielten aber noch keinerlei Gewichtung für die teils stark inhomogene Effizienz der Detektoren. Diese Berücksichtigung der Szintillator-Effizienz soll mittels einer Sensitivitätskurve erfolgen, die winkelabhängig den azimuthalen Intensitätsmittelwert eines jeweils sehr schmalen Winkelbereichs zeigt, stets normiert auf die einfallende Strahlintensität, ermittelt wie in Abschnitt 3.3.2 diskutiert. Anhand der Sensitivität kann die simulierte Streuung vor der Integration über die Detektorfläche noch gewichtet werden, um damit der

inhomogenen Effizienz Rechnung zu tragen. Die Konsequenzen einer Vernachlässigung der Sensitivität werden noch in Abschnitt 6.1 thematisiert.



(a) Die realen und fiktiven Sensitivitätskurven des oberen ADF-Detektors. (b) Unterschiedlich gewichtete GaAs-Intensitäten auf oberem ADF-Detektor als Funktion der Probendicke.

**Abbildung 4.12:** Die verschiedenen Sensitivitätskurven für den Winkelbereich des oberen ADF-Detektors sind gezeigt in Abbildung 4.12(a) mit der jeweils entsprechend simulierten GaAs-Intensität in Abbildung 4.12(b). Die reale Sensitivität, normiert auf den Intensitätsmittelwert, ist geplottet in schwarz, die Sensitivität herunterskaliert mit dem Maximalwert 1 in rot, unter Annahme einer perfekten Effizienz, aber gleicher suboptimalen Form des Detektors in grün und mit darüber hinaus perfekter Kreisform in blau. Über die simulierten Einheitszellen gemittelte ADF-Intensitäten als Funktion der Probendicke für GaAs, gewichtet mit verschiedenen Sensitivitäten des oberen ADF-Detektors, sind geplottet in Abbildung 4.12(b).

Für den oberen ADF-Detektor ist die einfache Sensitivitätskurve (in schwarz) in Abbildung 4.12(a) gezeigt mit verschiedenen weiteren Varianten zum Vergleich. Sie zeichnet sich aus durch ein niedriges, aber ansteigendes Gewicht für die kleinsten Winkelbereiche ab der Innenkante bei 47 mrad und dann ab etwa 70 mrad durch ein fast konstantes Gewicht  $> 1$ . Ursache für den Anstieg von einer zunächst geringen Sensitivität ist die leichte Abweichung der Form des Detektorlochs vom perfekten Kreis und die gegen die Richtung des Lichtleiters anschließende geringere Effizienz am Innenrand. Der dann für viele Winkelbereiche gültige Wert größer 1 ist bedingt durch die Normierung auf die einfallende Strahlintensität, die wie beschrieben als Mittelwert aller zum Detektor gehörenden Pixelintensitäten bestimmt wird. Würde hingegen die Normierung nicht auf den Mittelwert, sondern das Maximum der Pixelintensitäten auf der Detektorfläche erfolgen, so bliebe auch die Sensitivitätskurve mit ihrem winkelabhängigen Gewicht stets kleiner oder gleich 1 (rot in Abbildung 4.12(a)).

Daneben lässt sich auch diskutieren, wie ein Detektor mit perfekter homogener Effizienz die aus GaAs gestreute ADF-Intensität integrieren würde. Dazu wird einmal die tatsächlich aus

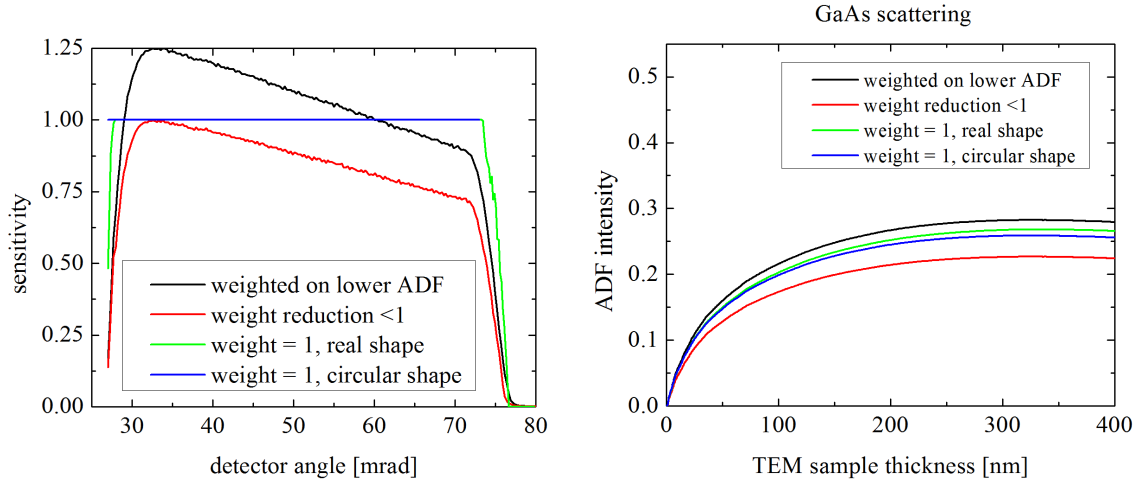
dem Detektorscan bestimmte Fläche als perfekt effizient angenommen, was die Sensitivität durch leichte Abweichungen von der perfekten Kreisform besonders am Detektor-Innenrand verringert (grün in Abbildung 4.12(a)). Und einmal wird der komplette (kreisringförmige) Bereich zwischen Innen- und Außenwinkel des Detektors als homogen angenommen, so dass die Sensitivität konstant 1 ist (blau in Abbildung 4.12(a)).

Die beschriebenen Sensitivitäten des oberen ADF-Detektors gewichten die auf den Detektor treffende Intensität unterschiedlich und für GaAs ergeben sich als Schlussfolgerung entsprechende Abhängigkeiten von der Probendicke. Dabei gehören die bisher gezeigten Intensitätsverläufe zum Fall eines perfekt kreisrund erscheinenden und effizienten Detektors (in Abbildung 4.12(b) blau). Die sehr kleine Abweichung der Detektorform vom perfekten Kreisring und die damit verbundene leichte Verringerung der Sensitivität für kleine Winkel führt zu einer nur geringfügigen Änderung der GaAs-Intensität (grün in Abbildung 4.12(b)) um etwa 1 %. Deutlicher sind die Unterschiede zu den verringerten Intensitäten bei Gewichtung mit der tatsächlichen Detektor-Sensitivität (schwarz,  $-7\%$  bis  $-2\%$  im Dickenbereich bis 400 nm), insbesondere bei Skalierung der Sensitivität unter 1 (rot,  $-12\%$  bis  $-7\%$ ). Die Verwendung der realen Sensitivität verringert also durch die nicht kreisrunde Lochform und die Ineffizienz am Detektor-Innenrand die resultierende Intensität, obwohl im weiteren Verlauf die Sensitivität leicht größer 1 ist.

Für den Winkelbereich und die Effizienz des unteren ADF-Detektors ist der Einfluss auf die HAADF-Intensität, erneut exemplarisch für GaAs, noch sehr viel deutlicher. Auch hier kann die tatsächliche, nach dem üblichen Verfahren bestimmte Sensitivitätskurve (schwarz in Abbildung 4.13(a)) mit den anderen Varianten verglichen werden, die auch im Falle des oberen ADF-Detektors besprochen wurden. Dabei spielt insbesondere die sehr inhomogene Effizienz eine wichtige Rolle, denn durch die weniger effizienten Außenbereiche des Detektors, die aber einen hohen Flächenanteil haben, reduziert sich der Intensitätsmittelwert stark und die Sensitivität steigt für einen Winkel von etwa 35 mrad auf bis zu 25 % über die eines perfekt effizienten Detektors an (grün, blau). Weiterhin weichen sowohl Innen- als auch Außenrand des unteren ADF-Detektors stärker von einer Kreisform ab und führen trotz Annahme einer perfekten Effizienz zu verringerter Sensitivität der am Detektorrand liegenden Winkelbereiche (grün), solange nicht auch die Detektorform als perfekt kreisringförmig angenommen wird (blau). Die tatsächliche Sensitivität in ihrer herunterskalierten Form (rot) weicht durch die markantere Detektor-Inhomogenität auch stärker von der einfach normierten Version ab.

Aus der Gewichtung der simulierten HAADF-Intensität von GaAs mit den Sensitivitätskurven des unteren ADF-Detektors resultiert analog ein Set von dickenabhängigen Intensitätsverläufen, gezeigt in Abbildung 4.13(b). Die Gesamtintensität ist trotz des kleineren Innenwinkels erneut geringer als beim oberen ADF-Detektor, was in seinem vergleichsweise kleinen Detektionsbereich begründet liegt. Durch die relativ stark erhöhte Sensitivität, die über den größten Bereich des Detektors nicht kleiner als 1 wird, steigt die real gewichtete Gesamtintensität von GaAs über diejenige eines perfekt effizienten (grün, ca. 6 % bis 4 %) bzw. auch perfekt geformten Detektors an (blau, ca. 9 %). Am geringsten fällt erneut die In-





(a) Die realen und fiktiven Sensitivitätskurven des unteren ADF-Detektors.

(b) Unterschiedlich gewichtete GaAs-Intensitäten auf unserem ADF-Detektor als Funktion der Probendicke.

**Abbildung 4.13:** Die verschiedenen Sensitivitätskurven für den Winkelbereich des unteren ADF-Detektors mit der jeweils entsprechend simulierten GaAs-Intensität. In Abbildung 4.13(a) ist die einfache Sensitivität, normiert auf den Intensitätsmittelwert, geplottet in schwarz, die Sensitivität herunter skaliert mit dem Maximalwert 1 in rot, unter Annahme einer perfekten Effizienz, aber gleicher suboptimaler Form des Detektors in grün und mit darüber hinaus perfekter Kreisform in blau. In Abbildung 4.13(b) die über die simulierten Einheitszellen gemittelte ADF-Intensität als Funktion der Probendicke für GaAs, gewichtet mit den verschiedenen Sensitivitäten des unteren ADF-Detektors.

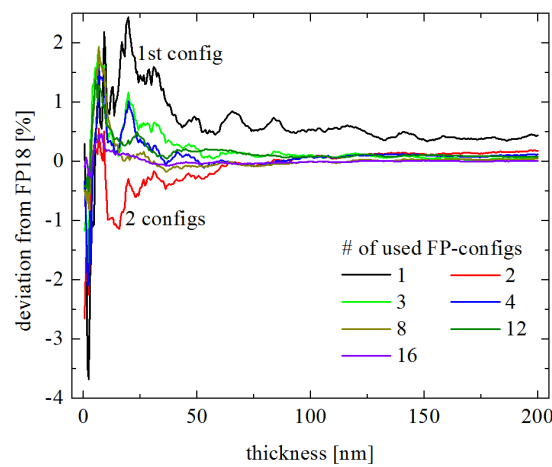
tensität aus, wenn die tatsächliche Sensitivität mit ihrem Maximum auf 1 herunter skaliert wird (rot,  $-12\%$ ).

Zusammenfassend sind für die Sensitivitäten und Winkelbereiche beider Detektoren deutliche Intensitätsänderungen gegenüber einem jeweils perfekt effizienten Detektor zu beobachten. Dabei spielt bereits die nicht perfekte Ringform eine entscheidende Rolle, was sich zusätzlich zur inhomogenen Sensitivität auf die integrierte Intensität auswirkt. Soll diese aber möglichst verlässlich sein, um beispielsweise zuverlässig zur Bestimmung der Probendicke zu dienen, erfordert dies die sorgfältige Bestimmung und Berücksichtigung sowohl der genauen Form des Detektors als auch seiner Sensitivität.

## 4.4 Phononen-Konfigurations-Zahl und Konvergenz des Ergebnisses

Im Rahmen der Frozen-Phonon(FP)-Näherung ist die Beschreibung des Experiments um so genauer, je mehr solcher FP-Konfigurationen in die Berechnung der HAADF-Intensität eingehen. Es wird über die Resultate mehrerer Konfigurationen gemittelt, um die verschie-

denen Zustände des zeitlich variierenden Kristallpotentials zu berücksichtigen, durch die die vielen einzelnen Elektronen während der Intensitätsmessung an einer Strahlposition beeinflusst wurden. Dazu müssen aus physikalischer Sicht möglichst viele Konfigurationen in das Simulationsergebnis eingehen, um ein zuverlässiges Resultat zu erhalten. Aus praktikabler und rechnerischer Sicht bedeutet jedoch die Anzahl der gerechneten Konfigurationen eine Verlängerung der Laufzeit. Es ist daher wünschenswert so viele Konfigurationen wie nötig, bzw. so wenige wie möglich zu rechnen, um schnell zu Ergebnissen zu gelangen, ohne auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit des Ergebnisses verzichten zu müssen.



**Abbildung 4.14:** Die relative Abweichung der simulierten HAADF-Intensität für verschiedene Zahlen verwendeter Phononen-Konfigurationen als Funktion der Dicke. Gemittelt wurde über bis zu 18 verschiedene Konfigurationen von Frozen Phonons (FP-configs). Während die erste Konfiguration und der Mittelwert aus den ersten beiden noch teils deutliche Abweichungen aufweisen, besonders bei kleinen Dicken unterhalb von 40 nm, bleibt bereits ab 4 verwendeten FP-Konfigurationen die relative Abweichung zur genauesten Rechnung ab einer Dicke von 10 nm unterhalb von 1 %. Ein rechnerischer und zeitlicher Mehraufwand ist damit unbegründet.

Zur Überprüfung, welchen Einfluss die verwendete Anzahl an FP-Konfigurationen auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit der simulierten HAADF-Intensität haben, wurde für den Winkelbereich des oberen ADF-Detektors die Intensität von  $\text{Ga}(\text{N}_{4\%}\text{As}_{96\%})$  berechnet. Dabei gingen bereits die im nächsten Kapitel 5 genauer diskutierten statischen Atomverschiebungen ein. Die für 18 verschiedene Gitter-Konfigurationen erhaltenen dickenabhängigen Intensitätsverläufe zeigen alle den typischen Verlauf und sind in einer solchen einfachen Auftragung nur schwer voneinander zu unterscheiden. Daher sind in Abbildung 4.14 die relativen Abweichungen gezeigt, die sich für Simulationen mit bis zu  $x$  enthaltenen Gitter-Konfigurationen aus einem Vergleich zur genauesten Rechnung mit 18 Konfigurationen ergeben.

Es wird zunächst ersichtlich, dass die Abweichungen mit zunehmender Probendicke für alle Konfigurations-Zahlen sinken. Dies deckt sich mit Berichten in der Literatur [44, 64] und lässt sich einfach begründen. In der Multislice-Vorstellung beschrieben enthält eine einzige Gitter-Konfiguration in einem dicken Kristall bereits viel mehr Schichten oder Scheiben, die sich deutlich voneinander unterscheiden, als eine dünne Probe. Damit liegt bereits durch eine oder wenige Konfigurationen ein sehr vielseitiges Kristallgitter vor, während diese Vielfalt der Atomsorten und Atompositionen in einem dünnen Kristall nur durch Berücksichtigung von vielen Konfigurationen beschrieben werden kann. So liegen ab 75 nm Dicke bereits alle über mehr als eine einzige Konfiguration gemittelten Ergebnisse innerhalb eines 0,2 % Intervalls um das Resultat aus 18 Konfigurationen.

Für geringere Probendicken, besonders unterhalb von 40 nm, weisen die erste Konfiguration und der Mittelwert aus den ersten beiden Konfigurationen noch teils deutliche Abweichungen auf. Jedoch kann durch Berücksichtigung von bereits 4 FP-Konfigurationen die relative Abweichung zur genauesten Rechnung für alle relevanten Dickenbereiche unterhalb von 1 % gehalten werden, sogar hinab bis zu einer Dicke von nur 10 nm. Der zeitliche Mehraufwand, der mit der Berücksichtigung von vielen verschiedenen FP-Konfigurationen in jeweils zusätzlichen Simulationen verbunden wäre, scheint daher für das vorliegende (exemplarische, aber für diese Arbeit repräsentative) Material nicht begründet. Die Simulationen für die vorliegende Arbeit enthalten daher stets eine ausreichende Zahl von mindestens 4 bis 8 Konfigurationen.

**Zusammenfassung** Im vorliegenden Kapitel waren die relevantesten Parameter und ihre unterschiedlichen Rollen im Simulationsprozess Diskussionsgegenstand. Form, Ausdehnung und Intensitätsverteilung des einfallenden Elektronenstrahls können durch  $C_s$ -Korrektur deutlich optimiert werden. Aber auch ohne diese Optimierung sind die Austrittswellenfunktionen, deren jeweilige Fouriertransformierte der Intensitätsverteilung in der Ebene von Beugungsbild und ADF-Detektor entspricht, sensitiv auf Strahlposition sowie Konzentration und Dicke der Probe. Die Integration der Intensitätsverteilung mittels ADF-Detektor bedeutet die zusätzliche Abhängigkeit der ADF-Intensität vom detektierten Winkelbereich, inklusive der damit zusammenhängenden Unsicherheiten, sowie von der Sensitivitätskurve des Detektors innerhalb seines Winkelbereichs.



## 5 Statische Atomverschiebungen und ihre Wirkung in der HAADF-STEM

Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben und gezeigt wurde, stammt die Intensität in HAADF-STEM-Bildern kristalliner Proben nicht nur aus Rutherford-Streuung und Laue-Zonen höherer Ordnung, sondern wird darüber hinaus maßgeblich beeinflusst durch die thermisch diffuse Streuung an Atom- und Gitter-Schwingungen, sowie die so genannte Huang-Streuung durch Unordnung um eingebaute Defekte. Insbesondere der Effekt der Unordnung in einem Kristall soll hier nun diskutiert werden, da die gezielt eingebrachten Fremdatome in den vorliegenden gemischten III/V-Halbleiter-Kristallen als Punktdefekte betrachtet werden können, durch die es in ihrer näheren Umgebung zu strukturellen Änderungen kommt: es entstehen *statische Atomverschiebungen*, *SDs*.

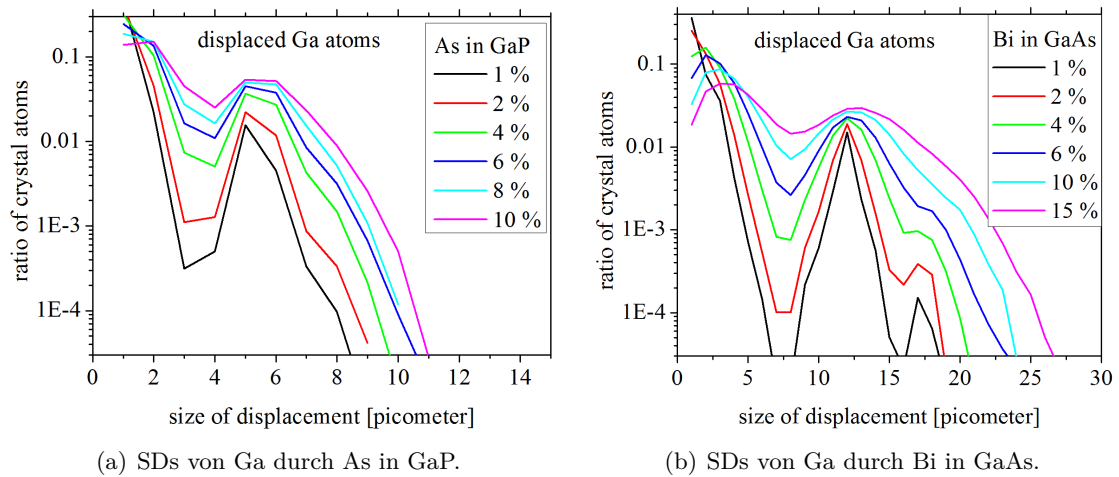
### 5.1 Größenordnung und Häufigkeit von SDs in verschiedenen Materialien

Zur Einschätzung des zu erwartenden Einflusses der unordnungsbedingten Huang-Streuung wurden die relevanten Materialien systematisch simuliert. Dabei handelt es sich einmal um GaAs mit Bi oder N auf dem Gruppe-V-Untergitter, bzw. mit B auf dem Gruppe-III-Untergitter, sowie auch um GaP mit As oder N auf dem Untergitter der Gruppe V, bzw. B auf dem der Gruppe III. Die Tabelle 5.1 soll dies in einer Übersicht darstellen.

Grundmaterial	Fremdatom	gemischtes Untergitter	verschobene Atomsorte	Einfluss auf Atomabstand
GaAs	Bi	V	Ga	+
GaAs	N	V	Ga	-
GaAs	B	III	As	-
GaP	As	V	Ga	+
GaP	N	V	Ga	-
GaP	B	III	P	-

**Tabelle 5.1:** Übersicht der untersuchten Kombinationen gemischter III/V-Halbleiter-Materialien, in denen SDs den ungestörten Abstand zwischen Atomen vergrößern (+) oder verkleinern (-).

Für alle aufgelisteten Materialien wurden in STEMsim Kristallmodelle in Form von Superzellen generiert, die mit den Ausmaßen  $7^2$  Einheitszellen Grundfläche und 200 nm Dicke insgesamt ca. 150000 Atome beinhalteten. Bevor die eigentliche Simulation der HAADF-Intensität erfolgte, wurde die Superzelle von STEMsim aus MATLAB exportiert und auf atomarer Skala durch den VFF.f90-Code relaxiert, der in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wurde. Die so erzeugten neuen Atompositionen in der relaxierten Superzelle wurden mit den ursprünglichen Gitterpositionen der Atome verglichen und so die Größe der induzierten SDs berechnet. Durch die Betrachtung aller SDs in den simulierten Superzellen ist eine verlässliche Aussage darüber möglich, welche Größe die SDs haben und welcher Verteilung sie typischerweise unterliegen. Ihre Größe kann auch verglichen werden mit den thermischen Verschiebungen (engl. *thermal displacements*, TDs) der Atome in den verschiedenen Materialien, die aus DFT-Ergebnissen nach [59] für Raumtemperatur 295 K berechnet wurden. Die in Tabelle A.1 gelisteten Debye-Parameter  $B = 8\pi^2\overline{u^2}$  gehen in den Exponenten des Debye-Waller-Faktors ein und sind proportional zur mittleren quadratischen Auslenkung  $\overline{u^2}$  der Atome, die typischerweise von der Größenordnung  $u \approx 10\text{pm}$  ist (siehe auch Tabelle 5.2).



**Abbildung 5.1:** Darstellung der Größenordnung und Verteilung der statischen Atomverschiebungen von Ga-Atomen in GaP, verursacht durch den Einbau von As-Atomen bzw. von Ga-Atomen in GaAs, verursacht durch den Einbau von Bi-Atomen. In diesen Darstellungen sind generell keine thermischen Auslenkungen enthalten.

In GaP sind die mittleren thermischen Auslenkungen in etwa 8,5 pm für Ga- und 8,0 pm für P-Atome, jeweils für Raumtemperatur 295 K. Wird nun ein As-Atom in den GaP-Kristall eingebaut, so unterscheidet sich das As-Atom an der Stelle eines P-Atoms, beispielsweise in Elektronegativität und kovalentem Radius. Für die direkt benachbarten Ga-Atome führt diese Änderung der Umgebung zu einer veränderten Position, um die herum sie thermisch schwingen. Abbildung 5.1(a) zeigt für unterschiedlich verdünnte Mengen As in GaP die

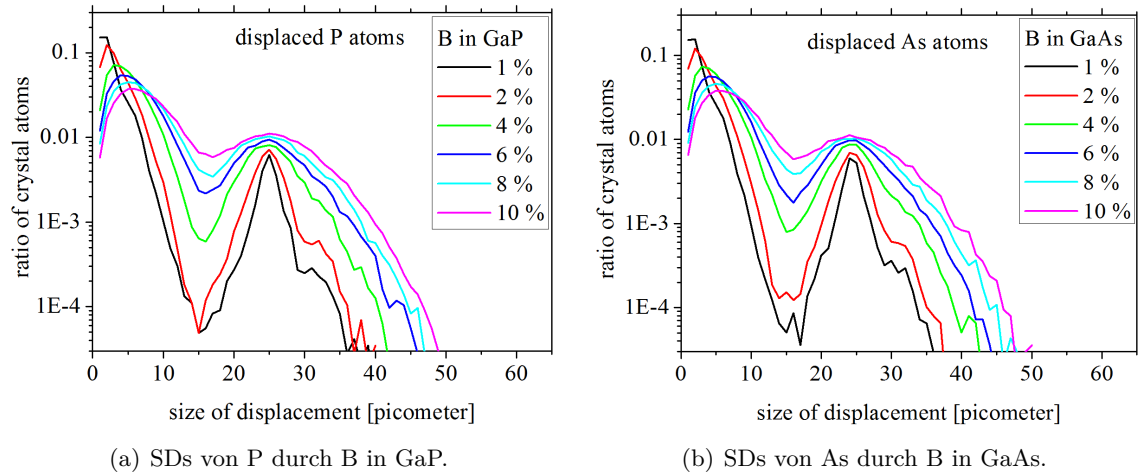
Häufigkeitsverteilung der SDs der Ga-Atome, eingeteilt in Größenklassen von 1 pm und in ihrer Zahl halblogarithmisch aufgetragen.

Deutlich zu sehen ist die Verteilung der SDs um einen durchschnittlichen Wert von 5 pm bis 6 pm. Dieser Anteil nimmt mit höherer Konzentration an As-Atomen im Kristall zu, wodurch die Zahl der nicht verschobenen Atome (SDs kleiner als 1 pm) abnimmt. Während die SDs in ihrer Größe bei geringen Mengen der Fremdatome noch alle sehr scharf um diesen Wert herum liegen, so verbreitert sich die Verteilung drastisch, wenn der Anteil an Fremdatomen 8 % erreicht bzw. übersteigt. Ab dieser Menge muss davon ausgegangen werden, dass unter den 12 nächsten Nachbarn eines Fremdatoms immer häufiger ein weiteres Fremdatom ist, womit man eigentlich nicht mehr von einem verdünnten Verbindungshalbleiter sprechen kann. Die Größe der SDs liegt demnach in der gleichen Größenordnung wie die TDs, die in diesem Kristall bei Raumtemperatur zu erwarten sind. Daraus lässt sich folgern, dass ihr Einfluss auf die Intensität von HAADF-Bildern durch Huang-Streuung gering ausfällt und nicht über die TDS-Intensität hinausgeht.

Grundmaterial	u(Gruppe III) [pm]	u(Gruppe V) [pm]
BAs	6.6	5.5
GaAs	9.5	8.8
GaN	5.6	6.1
BP	6.1	5.3
GaP	8.5	8.0
GaBi	13.5	12.3

**Tabelle 5.2:** Relevante binäre III/V-Halbleiter und die Größe ihrer thermischen Verschiebungen, berechnet nach [59, 60], jeweils für Raumtemperatur 295 K.

In der Übersicht der TDs der hier relevanten III/V-Halbleiter in Tabelle 5.2 fällt auf, dass die Atome in binären Verbindungshalbleitern mit B oder N tendenziell sehr geringe Auslenkungen erfahren, in Verbindungen mit Bi hingegen doch deutlich größere. Dies liegt darin begründet, dass die Atombindungen mit B- und N-Atomen zu den stabilsten gehören, während die elastischen Eigenschaften der Bindungen mit großen Atomen wie Bi zu weichen Kristallverbindungen führen. Alle weiteren Verbindungen weisen in etwa gleich große TDs auf. Da in Bi-haltigen Materialien relativ große TDs vorkommen, sollen Größe und Verteilung der SDs damit verglichen werden. Abbildung 5.1(b) zeigt die durch Bi verursachten SDs von Ga-Atomen, die bereits auf den ersten Blick etwa doppelt so groß sind (um die 12 pm), wie die SDs von Ga durch As in GaP. Bei geringer Konzentration erscheint die Verteilung der SDs nur aufgrund der Skalierung schärfer als in 5.1(a). Jedoch ist der markante SD-Peak, der deutlich getrennt ist von den kaum verschobenen Atomen, auch in diesem Material in der gleichen Größenordnung wie die TDs. Ein relevanter Beitrag zur HAADF-Intensität aus resultierender Huang-Streuung ist demnach nicht zu erwarten.

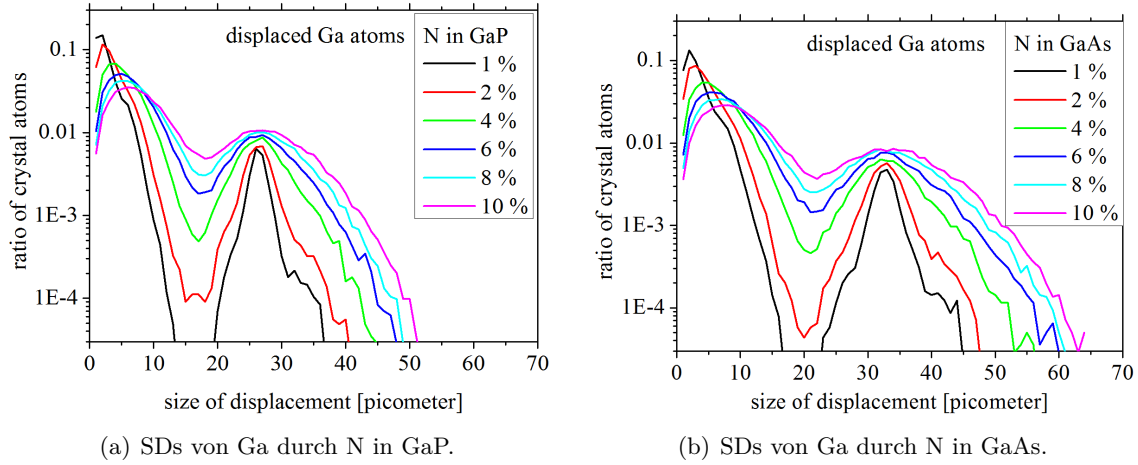


**Abbildung 5.2:** Darstellung der Größenordnung und Verteilung der statischen Atomverschiebungen von P-, bzw. As-Atomen in GaP, bzw. GaAs, verursacht durch den Einbau von B-Atomen.

Die in Abbildung 5.1 vorgestellten Materialsysteme, beide gemischt mit Fremdatomen höherer Kernladungszahl, beinhalten also deutliche Verschiebungen der Atome von ihren Gitterplätzen. Die Größe dieser SDs liegt aber jeweils in der Nähe der Größe der bei Raumtemperatur erwarteten TDs und sind entsprechend klein im Vergleich zu den im Kristall typischerweise vorliegenden Bindungslängen. Im Folgenden soll nun untersucht werden, wie es sich mit Größe und Verteilung der SDs in den Materialien verhält, wo ein sehr kleines Element geringer Kernladungszahl, wie B oder N, einen Teil der Atome des binären Kristalls ersetzt. In den Bildern in Abbildung 5.2 ist der Effekt für B-haltige Materialien gezeigt, in Abbildung 5.3 für N-haltige. Handelt es sich um B als Fremdatom, so wird ein Teil der Ga-Atome im Gitter ersetzt und die umliegenden Atome, As in  $(B_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  oder P in  $(B_x\text{Ga}_{1-x})\text{P}$ , erfahren eine signifikante Verschiebung. Diese SDs sind mit etwa 25 pm noch einmal sehr viel größer, als sie in  $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})$  oder auch in  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$  sind. Darüber hinaus sind sie beim Vergleich mit den TDs in diesen Materialien um ein Vielfaches größer und es ist zu erwarten, dass ein nennenswerter Anteil der HAADF-Intensität dieser Materialsysteme seinen Ursprung in der Huang-Streuung aus diesen SDs hat.

In Abbildung 5.3 sind die Fälle der Materialsysteme mit eingebautem N gezeigt. Für  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{P}_{1-x})$  sehen Größe und Verteilung der SDs für die verschiedenen Konzentrationen ebenfalls so aus, wie bei den B-haltigen Materialsystemen. Auch hier übertrifft die häufigste Größe der SDs mit etwa 25 pm die der TDs deutlich und ihr Maximalwert erreicht 35 pm bis 50 pm. Ersetzt ein N-Atom aber ein As-Atom, wie in  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  der Fall, so führt der deutliche Größenunterschied dazu, dass die SDs am häufigsten etwa 33 pm bis 35 pm erreichen, also noch einmal größer sind, und dass für höhere Konzentrationen sogar SDs von über 50 pm auftreten. Damit ist die kristalline Struktur von  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  am stärksten beeinflusst in der Reihe der diskutierten Materialsysteme.





**Abbildung 5.3:** Darstellung der Größenordnung und Verteilung der statischen Atomverschiebungen von Ga-Atomen in GaP, bzw. GaAs, verursacht durch den Einbau von N-Atomen.

Damit ist zusammenfassend festzustellen, dass die SDs zunächst in  $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})$  von gleicher Größe sind wie die dortigen TDs bei Raumtemperatur. In  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$  sind SDs absolut zwar doppelt so groß, aber relativ zu den dortigen TDs ebenfalls gleich. Damit verglichen sind die SDs in den beiden diskutierten  $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{X}$ -Materialien absolut und relativ um einiges größer. Auffällig ist dabei die in beiden Fällen gleiche Größe der SDs von etwa 25 pm, egal ob As- oder P-Atome davon betroffen sind. Anders ist die Situation beim Einbau von N-Atomen. Hier tritt in  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{P}_{1-x})$  für die SDs von P mit einem Durchschnittswert von 25 pm die gleiche Größenverteilung auf, während in  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  die mit Abstand größten SDs gefunden werden können: am häufigsten um die 35 pm. Damit ist für die beiden Materialien mit erhöhter durchschnittlicher Kernladungszahl  $Z$  kaum mit einem signifikanten Beitrag von Huang-Streuung zur HAADF-Intensität zu rechnen. Für die diskutierten Verbindungshalbleiter mit geringerem  $Z$  jedoch kann aufgrund der deutlichen lokalen Verzerrung des Kristallgitters ein relevanter Anteil daraus erwartet werden. Dies zu überprüfen ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

## 5.2 Huang-Streuung und die Winkelabhängigkeit des ADF-Kontrasts

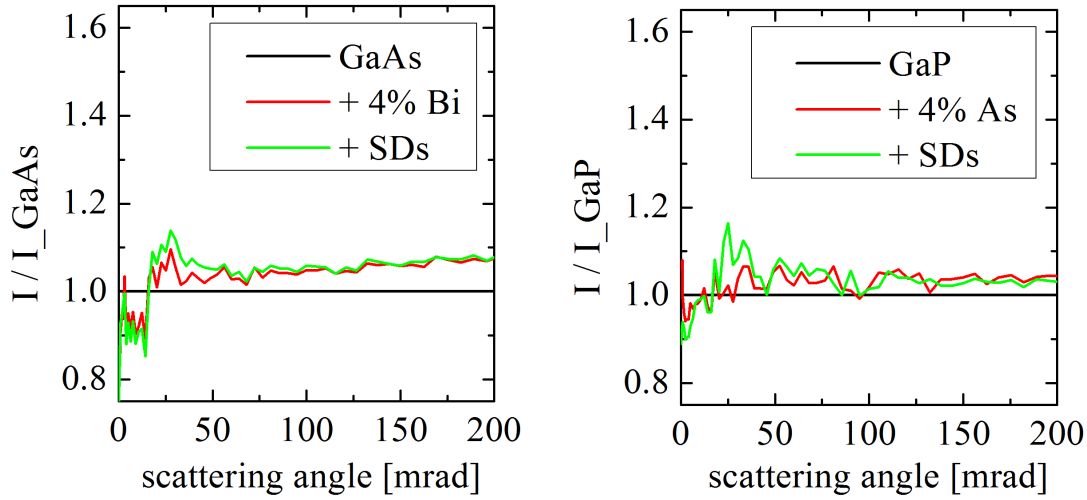
Die in die relevanten Verbindungshalbleiter durch Fremdatome eingebrachten SDs sind im Vergleich mit bei Raumtemperatur zu erwartenden TDs von signifikanter Größe, insbesondere bei substitutionellem Einbau von B und N. Stärker noch als As in GaP und Bi in GaAs wirken sie als Punktdefekte und verzerren das lokale Kristallgitter. Damit sind sie eine mögliche Quelle der durch Unordnung verursachten, diffusen Huang-Streuung, deren Einfluss bei gemischten Materialien in TEM- und HAADF-STEM-Messungen beobachtet werden kann.

Hier soll nun anhand der Ergebnisse von STEM-Simulationen, in denen solche SDs berücksichtigt werden können, geprüft werden, ob ein signifikanter Beitrag dieser Streuung für die quantitativen Experimente zu erwarten ist. Dabei kann der Einfluss der SDs durch eine Gegenüberstellung der Intensität zur VCA bestimmt werden, der Näherung des Probenmaterials als ungestörter, virtueller Kristall, ohne Berücksichtigung der SDs. Dazu werden die winkelabhängigen Intensitäten der verschiedenen Materialien verglichen, exemplarisch für eine Dicke von 100 nm und eine Konzentration von 4 %. Die stets gegenübergestellten Situationen sind: „der binäre Kristall ohne Fremdatome“, „mit Fremdatomen ohne SDs“ und „mit Fremdatomen und zugehöriger Größenverteilung der SDs“.

### 5.2.1 Materialien mit durchschnittlich höherer Kernladungszahl

Zunächst sollen die Intensitäten für diejenigen Materialsysteme verglichen werden, deren durchschnittliche Kernladungszahl  $Z$  durch den Einbau von Fremdatomen erhöht wird, in denen aber aufgrund der relativ kleinen SDs kein allzu großer Effekt auf die Streuintensität erwartet wird. Wird der winkelabhängige Intensitätsverlauf halblogarithmisch aufgetragen, wie zuvor bereits in Abbildung 4.6, ist der Unterschied zwischen den resultierenden Intensitäten nur schwer zu beurteilen. Daher werden die Ergebnisse aus VCA bzw. mit SDs besser auf die Intensität des zugehörigen binären Materialsystems normiert, um signifikante Unterschiede beurteilen zu können. So kann in Abbildung 5.4(a) beobachtet werden, wie der Bi-Anteil die Intensität aus dem Peak kohärenten Ursprungs über einen Winkel von etwa 16 mrad hinaus streut, so dass sie dort für höhere Streuwinkel relativ zur Intensität von GaAs ansteigt (rot in Abbildung 5.4(a)). Hinzu kommt besonders zwischen etwa 20 mrad und 60 mrad eine weiter erhöhte Intensität (grün in Abbildung 5.4(a)) durch die Berücksichtigung der SDs durch die eingebauten Bi-Atome. Dieser sehr geringe Unterschied ist der Huang-Streuung zuzuordnen und ist experimentell dann am stärksten auszunutzen, wenn sich der Winkelbereich des verwendeten Ringdetektors mit Hilfe der Kameralänge im Mikroskop auf genau diesen Abschnitt der Streuung beschränken lässt. In diesem Bereich wird beispielsweise der untere Detektor verwendet.

Für  $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})$ , gezeigt in Abbildung 5.4(b), ist die Situation analog und der Effekt der sehr kleinen SDs auf kleinere Winkelbereiche beschränkt, in denen man weniger von HAADF-Abbildungen sprechen kann. Bemerkenswert bleibt, dass in  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$  und in  $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})$  der größte Teil der stattfindenden Intensitätsumverteilung aus den kohärenten Anteilen (in Winkeln  $< 16$  mrad) in große Winkelbereiche durch die eingebauten Atome größerer Kernladungszahl geschieht. Der Effekt der SDs spielt darüber hinaus nur eine vergleichsweise geringe Rolle, lässt sich aber dennoch gezielt einsetzen zur Maximierung des gesamten  $Z$ -Kontrasts, bestehend aus experimentell untrennbaren Anteilen: dem nativen  $Z$ -Kontrast und zusätzlichem Huang-Kontrast durch die ins Materialsystem eingebrachte Unordnung. In welchem Verhältnis die beiden Teile zum Kontrast beitragen ist bestimmt durch den aktiven Winkelbereich des Detektors.



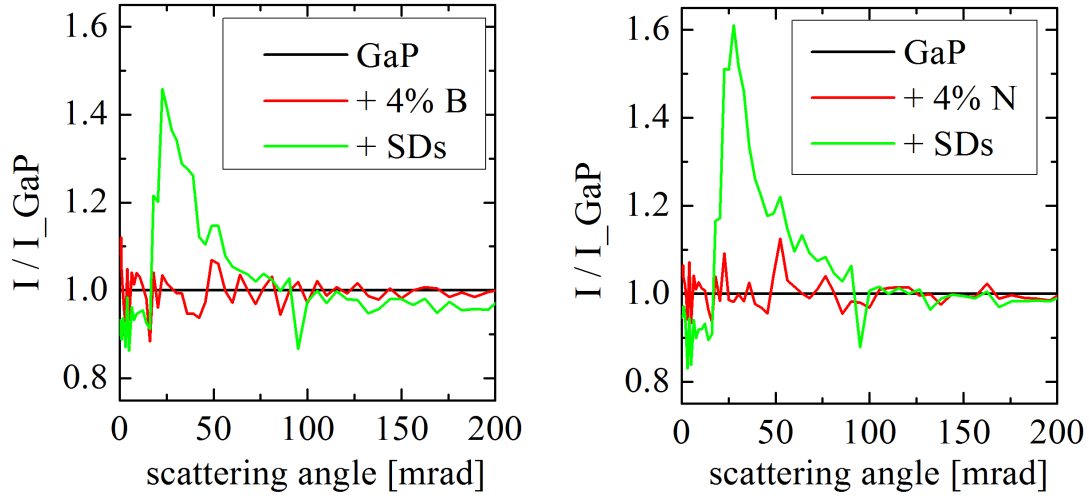
(a) Normierte Streuintensität von GaAs mit 4% Bi. (b) Normierte Streuintensität von GaP mit 4% As.

**Abbildung 5.4:** Winkelabhängige Streuintensität von 100 nm GaAs mit 4% Bi bzw. 100 nm GaP mit 4% As, jeweils normiert auf das binäre Material. Aus der geringen Unordnung entsteht keine signifikante zusätzliche Huang-Streuung, so dass zwischen der Intensität mit Fremdatom, aber ohne SDs, zu derjenigen mit SDs kaum eine Änderung des Z-Kontrasts erwartet werden kann.

### 5.2.2 Materialien mit durchschnittlich niedrigerer Kernladungszahl

Von den relevanten Materialsystemen mit geringerer Kernladungszahl  $Z$  sollen zunächst die GaP-basierten  $(B_xGa_{1-x})P$  und  $Ga(N_xP_{1-x})$  diskutiert werden, in denen die um eine Größe von 25 pm verteilten SDs bei entsprechender Konzentration  $x$  bis zu 50 pm erreichen können. Für B-haltiges GaP zeigt der normierte Plot in Abbildung 5.5(a) einen sehr deutlichen Intensitätsunterschied für die Simulation mit SDs zu den beiden Rechnungen ohne SDs bzw. ganz ohne B, welche sich aufgrund der geringen Änderungen in  $Z$  kaum voneinander unterscheiden. So liegt die HAADF-Intensität durch SDs, wieder normiert auf die Intensität des 100 nm dicken binären Materials, um bis zu 40% über der von GaP und übertrifft sie insgesamt im Winkelbereich von 16 mrad bis etwa 80 mrad. Dabei steigt der Maximalwert von 40% sogar auf 45% für eine Probendicke von 200 nm (hier nicht dargestellt). Daran anschließend folgt ein Bereich (in etwa von 100 mrad bis 200 mrad), in dem die Intensität nur geringfügig unterhalb der von GaP liegt. Der enorme Kontrast-Peak bezieht seine Intensität auch in diesem Materialsystem aus der kohärenten Streuung, die den Bereich sehr kleiner Winkel dominiert. Genauso reduziert sich aber auch die Intensität der kohärenten Streuung in den Lauezononen höherer Ordnung, wie bei etwa 95 mrad in Abbildung 5.5(a) erkennbar und beim gleichen Winkel in Abbildung 5.5(b) zu sehen.

Analog ist die Situation in  $Ga(N_xP_{1-x})$ , wo sich die Intensität (in VCA simuliert, rot dargestellt) durch den Einbau der Fremdatome ebenfalls noch nicht unterscheidet von der des reinen GaP-Materials. Erst die Berücksichtigung von SDs (grün dargestellt) führt erneut

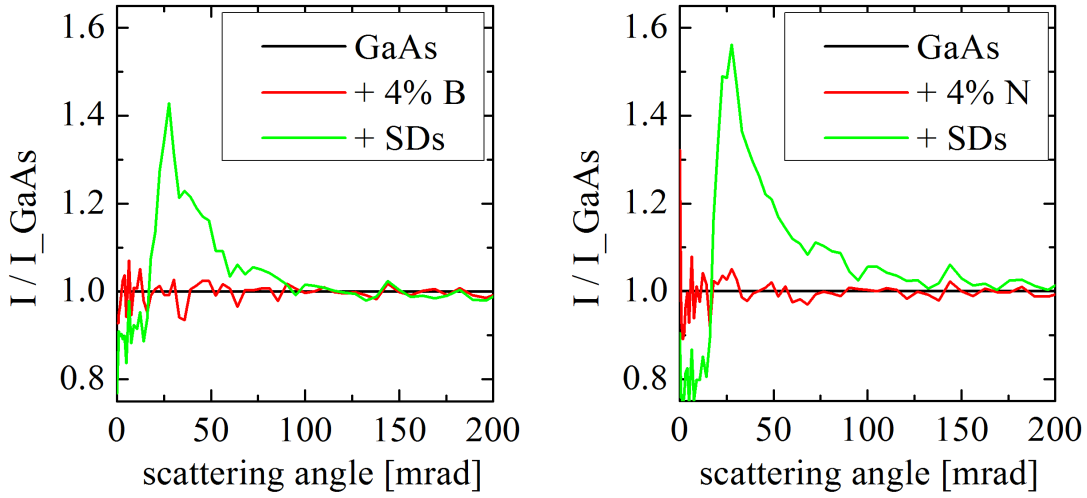


(a) Normierte Streuintensität von GaP mit 4 % B. (b) Normierte Streuintensität von GaP mit 4 % N.

**Abbildung 5.5:** Winkelabhängige Intensität von 100 nm GaP mit 4 % B bzw. N, jeweils normiert auf GaP. Die entstehende Unordnung im Kristall verursacht zusätzliche Huang-Streuung, woraus je nach Detektor-Winkelbereich eine Kontraständerung entstehen kann.

zur Distanzierung der  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{P}_{1-x})$ -Intensität von GaP. Es liegt eine Reduktion um 10 % bis 15 % im Bereich bis 16 mrad vor und eine bis zu 50 % höherer Intensität für größere Winkel. Bei Probendicken über 100 nm (hier nicht gezeigt) fällt die Intensität bis zum Streuwinkel von 200 mrad gar nicht mehr unter die von GaP, da der kohärente Anteil bei kleinen Winkeln sogar um 20 % sinkt.

Von den GaAs-basierten Materialsystemen zeigt zunächst  $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  in Abbildung 5.6(a) mit der Winkelabhängigkeit seiner Streuung sowohl qualitativ, als auch quantitativ das gleiche Verhalten wie die beiden diskutierten Materialsysteme auf Basis von GaP. Erst durch die Berücksichtigung der SDs erfolgt eine Umverteilung aus kohärenten Intensitäts-Anteilen zu inkohärenten, so dass die Intensität in sehr kleinen Winkeln und auch in den Winkelbereichen der *HOLZ*-Linien reduziert wird, während sie im Bereich ab etwa 20 mrad enorm ansteigt. Dabei führen (hier nicht gezeigt) sowohl größere Probendicken als auch höhere Konzentrationen des Fremdatoms zu größerem Kontrast zur Intensität des binären Wirtskristalls. Der Einfluss höherer Konzentrationen ist demnach nicht auf die nur geringe Änderung der Durchschnitts-Kernladungszahl  $Z$  zurückzuführen, sondern auf die mit den eingebauten Fremdatomen verknüpften SDs. Dass hierbei nicht nur ihre Zahl relevant ist, die gleichermaßen mit Probendicke und Konzentration zusammenhängt, sondern eben auch ihre Größe, wird in der folgenden Betrachtung des  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Materialsystems ersichtlich. Die im vorigen Abschnitt diskutierte Größenverteilung der zu erwartenden SDs wies hier für identische Konzentration und Probendicke außergewöhnlich große Änderungen der Atompositionen auf.



(a) Normierte Streuintensität von GaAs mit 4 % B. (b) Normierte Streuintensität von GaAs mit 4 % N.

**Abbildung 5.6:** Winkelabhängige Intensität von 100 nm GaAs mit 4 % B bzw. N, auf die Intensität von GaAs normiert. Die entstehende Unordnung im Kristall verursacht zusätzliche Huang-Streuung, woraus je nach Detektor-Winkelbereich eine Kontraständerung entstehen kann.

So führen die in  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  größeren SDs bei gleicher Probendicke und Konzentration zu vergleichsweise größeren Intensitätsunterschieden zum binären Material. Die Reduktion der kohärenten Intensitäts-Anteile erreicht bis über 20 % gegenüber GaAs und der entsprechende Anstieg für größere Winkel übertrifft mit mehr als 50 % gegenüber GaAs die bisher gezeigten Effekte.

In den verdünnt mit B- und N-Atomen gemischten Materialsystemen auf Basis von GaP und GaAs bringt der Konzentrationsunterschied nur sehr kleine Änderungen der Durchschnitts-Kernladungszahl  $Z$  mit sich. Die Untersuchung dieses nativen  $Z$ -Kontrasts wäre auf diese Weise unmöglich, da sich die Intensitäten auch für signifikante Dicken und Konzentrationen (wie 100 nm und 4 %) nicht stark genug vom binären Material unterscheiden. Glücklicherweise verursachen die Fremdatome bei ausreichendem Größenunterschied zur ersetzten Atomsorte lokal strukturelle Änderungen. In der mit diesen SDs verknüpften Huang-Streuung ist offensichtlich ein Nebeneffekt gefunden, der eine Möglichkeit bietet, mittels HAADF-STEM auch für diese schwierigen Materialsysteme einen Kontrast zu beobachten, der eben neben dem nativen  $Z$ -Kontrast mitunter deutlich gewichtigeren Huang-Kontrast enthält. Durch die hier gezeigten Rechnungen lässt sich das Experiment bereits theoretisch vorbereiten und optimieren, indem der Winkelbereich des ADF-Detektors im Experiment für eine Kontrastmaximierung entsprechend gewählt wird. Zur verlässlichen Quantifizierung von Probendicke und Konzentrationsänderungen, basierend auf dem Material-Kontrast in nicht hochaufgelösten STEM-Bildern, sind weitere Einflüsse zu untersuchen. Wie verhält sich der ADF-Kontrast eines Materials für verschiedene Probendicken? Welchen Anteil daran hat

die Huang-Streuung? Wie wird der beobachtete Kontrast durch die mit dem Streuwinkel variierende Sensitivität eines Detektors beeinflusst?

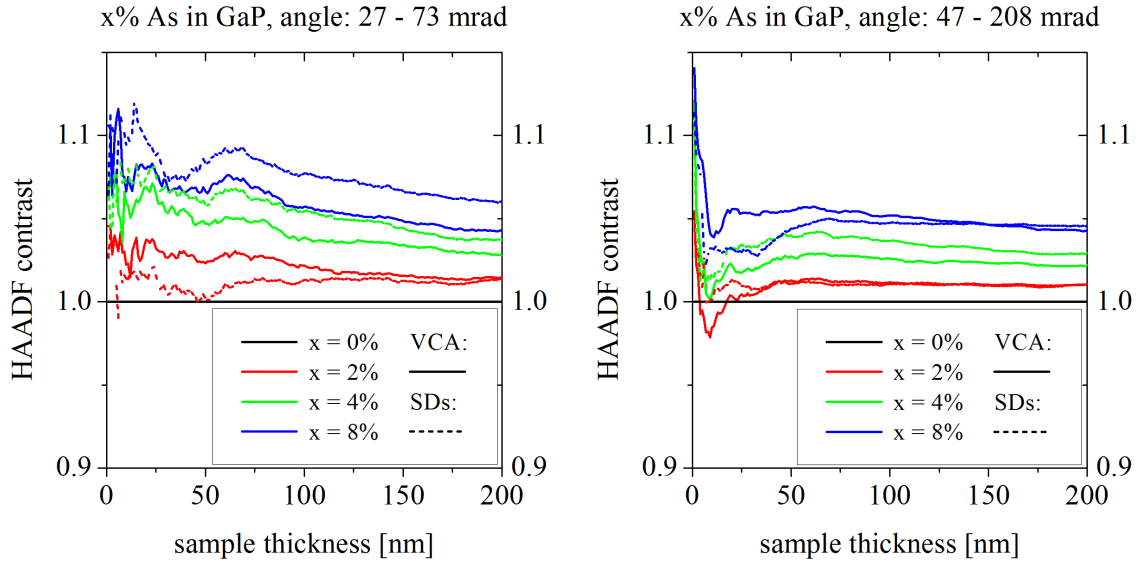
### 5.3 Huang-Streuung und die Probendickenabhängigkeit des ADF-Kontrasts

Die Untersuchung von Konzentrationsänderungen basiert in dieser Arbeit auf der Beobachtung von Intensitätskontrast zwischen verschiedenen Materialien bzw. Strukturen. Um dies verlässlich durchführen zu können, muss der Einfluss anderer Parameter genau genug bekannt sein. Dazu soll im Folgenden die Abhängigkeit des HAADF-Kontrasts von der Probendicke überprüft werden und wie sich darin die Huang-Streuung bei Mitnahme der SDs im Kristall bemerkbar macht. Ebenfalls soll verglichen werden, wie sich die Berücksichtigung dieser Effekte für die beiden ADF-Detektoren mit ihren unterschiedlichen Winkelbereichen und Sensitivitätskurven auswirkt. Relevant ist dabei für den unteren ADF-Detektor der Bereich von 27 mrad bis 73 mrad und 47 mrad bis 208 mrad für den oberen. Die bereits diskutierte Winkelabhängigkeit der Streuung geht nun also in die über diese Winkelbereiche integrierte Streuung ein. Betrachtet werden wieder die bereits diskutierten Materialien auf Basis von GaAs und GaP, jeweils an Simulationen der Konzentrationen  $x = 2\%$ ,  $4\%$ ,  $8\%$ .

#### 5.3.1 Materialien mit durchschnittlich höherer Kernladungszahl

Der Einbau von  $4\%$  As in GaP erhöht die Durchschnitts-Kernladungszahl  $Z$  des Materials um ca.  $1,6\%$  von 23 auf 23,36. Die simulierten dickenabhängigen Kontraste sind in Abbildung 5.7 für die relevanten Winkelbereiche der beiden ADF-Detektoren gezeigt, jeweils in VCA, der Näherung eines perfekten Kristallgitters ohne SDs, und mit Berücksichtigung dieser statischen Verschiebungen. Die Situationen auf beiden Detektorbereichen sind sich qualitativ und auch quantitativ sehr ähnlich. Über den relevanten Dickenbereich bis 200 nm sind die Kontraste einer Konzentration wie  $4\%$  nahezu konstant. Es erscheint über 200 nm eine fast kontinuierliche Abnahme des geringen Kontrasts von etwa  $6\%$  auf etwa  $3\%$  oberhalb von GaP für den unteren ADF-Detektor. Noch weniger wichtig ist die Dickenvariation für den Kontrast auf dem oberen ADF-Detektor. Auffällig ist in den gezeigten Kontrastverläufen die zu kleinen Kristalldicken hin zunehmende Variabilität im Kontrast. Ein Zusammenhang zu den bei kleinen Dicken größeren relativen Abweichungen zwischen den FP-Konfigurations-Zahlen in Abbildung 4.14 liegt nahe.

Für beide Winkelbereiche kann ein kleiner, aber signifikanter Einfluss der SDs auf den Materialkontrast festgestellt werden. Dabei handelt es sich meist um eine Erhöhung des Kontrasts zum reinen binären Material um nur etwa  $1\%$  bis  $2\%$  (unabhängig von der Kristalldicke), die durch den Intensitäts-Beitrag der Huang-Streuung aus den im Materialsystem enthaltenen sehr kleinen SDs verursacht wird. Der Kontrast aus der Simulation ohne Berücksichtigung der SDs ist nativer Z-Kontrast, während der zusätzlich entstehende Kontrast-Anteil durch Huang-Streuung verursacht wird.



(a) Kontrast von As-haltigem GaP im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors.

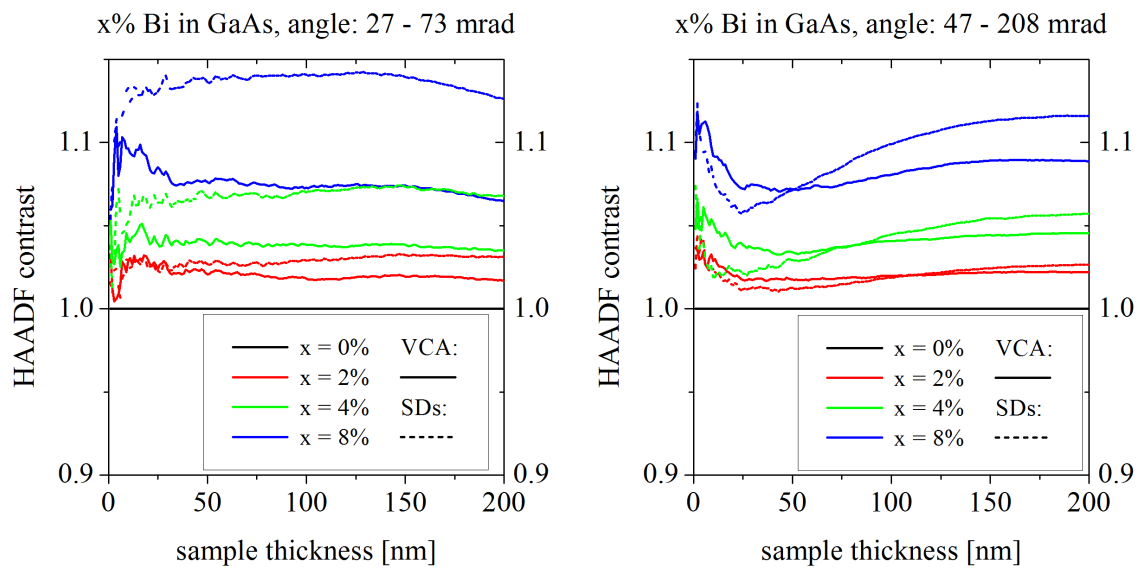
(b) Kontrast von As-haltigem GaP im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors.

**Abbildung 5.7:** Probendickenabhängiger Kontrast von GaP mit 2 % bis 8 % As gegenüber binärem GaP für verschiedene Detektorwinkelbereiche zur Darstellung der Wirkung der durch SDs verursachten Huang-Streuung.

GaAs erhält durch den Einbau von 4 % Bi-Atomen einen höheren Durchschnittswert für seine Kernladungszahl  $Z$  (genau 33 statt 32, 3,1 % höher) und  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$  zeigt in der winkelabhängigen Streuintensität einen zwar ebenfalls geringen, aber schon deutlicheren Unterschied zu binärem GaAs. Gleichzeitig zeigen die simulierten Materialsysteme in VCA und bei Mitnahme der SDs nur für relativ kleine Winkel zwischen etwa 20 mrad und 50 mrad eine unterschiedliche Intensität in Abbildung 5.4(a). Damit einher geht nun der in Abbildung 5.8(a) gezeigte Kontrastverlauf von GaAs mit 4 % Bi über dem Winkelbereich des unteren ADF-Detektors, wo für alle Dicken der  $Z$ -Kontrast bei etwa 3,5 % oberhalb von GaAs liegt und durch Hinzunahme der Huang-Streuung aus den SDs auf etwa 7 % verdoppelt wird. Der Kontrast durch Huang-Streuung ist für diesen Winkelbereich in diesem Materialsystem also genauso groß wie der native  $Z$ -Kontrast, da der Winkelbereich des unteren Detektors fast optimal zur gefundenen Verteilung der Huang-Streuung passt. Würde der Effekt der SDs in Form der Huang-Streuung nicht berücksichtigt, so ergäbe sich ein Fehler von einem Faktor 2, denn beispielsweise der zur Konzentration von 4 % gehörende Kontrast würde ohne SDs als 8 %ige Konzentration interpretiert.

Für den Kontrast im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors zeigt Abbildung 5.8(b) aber eine signifikante Dickenabhängigkeit. Hier liegt der native  $Z$ -Kontrast von  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$  mit 4 %iger Konzentration ebenfalls bei etwa 3 % bis 4 % über der GaAs-Intensität, ohne dass dies durch die Kristalldicke beeinflusst würde. Die Berücksichtigung der SDs aber führt zu

einer qualitativen Änderung des Kontrastverlaufs, der dann kontinuierlich mit größerer Dicke zunimmt. Besonders interessant ist daran, dass der Z-Kontrast für kleine bis mittlere Dicken, unterhalb von etwa 75 nm, reduziert wird, während für größere Dicken der Kontrast durch die SDs verstärkt wird, wie es in den bisher diskutierten Situationen der Fall war. Die SDs führen zu Dechannelling, also zu einer Abnahme der Anregung der lokalisierten 1s-Blochwellenzustände, das heißt zu verringerter Intensität der Wellenfunktion auf den Atomsäulen. Dies führt bei kleinen bis mittleren Probendicken zu einer Abnahme der Intensität auf dem ADF-Detektor. Für größere Probendicken überwiegt mehr und mehr die durch die SDs verursachte Huang-Streuung und erhöht die Intensität auf dem ADF-Detektor.



(a) Kontrast von Bi-haltigem GaAs im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors. (b) Kontrast von Bi-haltigem GaAs im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors.

**Abbildung 5.8:** Probendickenabhängiger Kontrast von GaAs mit 2 % bis 8 % Bi gegenüber binärem GaAs für verschiedene Detektorwinkelbereiche zur Darstellung der Wirkung der durch SDs verursachten Huang-Streuung und des Dechannelling.

Die beiden verdünnten Materialsysteme mit entsprechend erhöhter Durchschnittskernladungszahl  $Z$  weisen einen HAADF-Kontrast auf, der zu einem signifikanten Anteil nicht aus konventionellem bzw. nativem Z-Kontrast besteht, sondern seinen Ursprung in der zusätzlich aus SDs entstehenden Huang-Streuung hat. Auf diese Weise wird der in verdünnten Materialien nur geringe Kontrast deutlich verstärkt, wie in  $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})$ , oder sogar verdoppelt, wie in  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ , wenn der aktive Detektorbereich wie hier zur Verteilung der Streuung passt. Im größeren Winkelbereich des oberen ADF-Detektors kann es, wie in  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ , dazu kommen, dass die von den SDs ausgehende Huang-Streuung den Intensität verringernden Effekt des Dechannelling nicht vollständig ausgleichen kann und der positive Kontrast



verringert wird. Der Einfluss der Probendicke auf die Kontraste der hier vorgestellten Materialsysteme ist relativ gering. Sollte bei der Bestimmung der Probendicke eine Unsicherheit, beispielsweise des Detektor-Innenwinkels, zu einem Fehler der bestimmten Dicke führen, würde sich dies demnach nicht allzu gravierend auf die Quantifizierung der chemischen Komposition auswirken. Die hier nur relativ kleinen SDs um die eingebauten Fremdatome herum beeinflussen den (HA)ADF-Kontrast der Materialien dennoch alles andere als trivial und ihre korrekte Berücksichtigung ist zur quantitativen Auswertung unabdingbar.

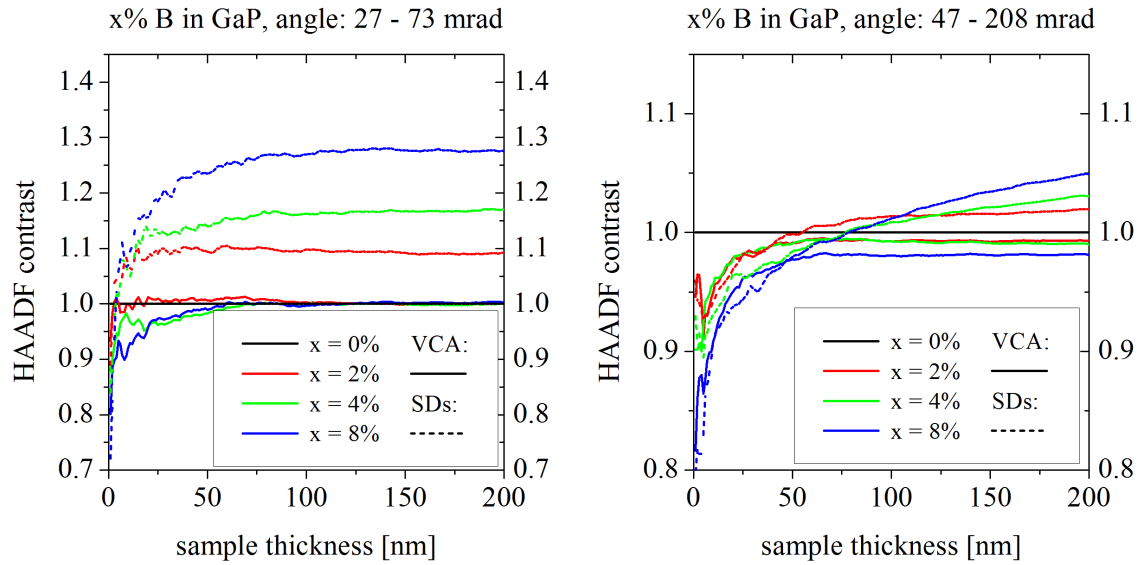
#### 5.3.2 Materialien mit verdünntem B-Anteil

Nun sollen als nächstes die Materialsysteme auf Basis von GaAs und GaP mit geringem Anteil eingebauter B-Atome betrachtet werden. Die SDs in diesen Kristallen sind nach den beschriebenen Modellen deutlich größer als in den eben diskutierten Materialien. Entsprechend größer fällt durch Dechannelling und Huang-Streuung auch ihr Einfluss auf den (HA)ADF-Kontrast aus.

Im gemischten Verbindungshalbleiter auf GaP-Basis weisen die Konzentrationen zwischen 2 % und 8 % Bor im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors bei vernachlässigten SDs nahezu keinerlei signifikanten Kontrast gegenüber dem binären Material auf, siehe Abbildung 5.9(a). Ein dunklerer Z-Kontrast, wie er bei reduziertem Z zu erwarten wäre, scheint höchstens für Probendicken unterhalb von 50 nm möglich. Bei dickeren Proben verliert sich der geringe Einfluss der Fremdatome gänzlich. Dramatisch verändert wird der Kontrastverlauf durch die Berücksichtigung der SDs bzw. der durch sie verursachten Huang-Streuung. Über den gesamten Dickenbereich zwischen 25 nm bis 200 nm erscheinen die ADF-Kontraste deutlich angehoben über die Intensität des binären Materials. Nahezu konstant heller erscheinen die Konzentrationen, nämlich zwischen 10 % und fast 30 % oberhalb der GaP-Intensität.

Auf dem Winkelbereich des oberen ADF-Detektors hingegen, siehe Abbildung 5.9(b), zeichnet sich eine deutliche Dickenabhängigkeit des HAADF-Kontrasts ab. Besonders im Bereich kleiner Dicken unterhalb von 50 nm ist bereits aus Rechnungen in VCA ein Z-Kontrast-artiges Verhalten der B-Konzentrationen erkennbar. Der Kontrastwert kleiner 1 steht für dunkleres Material und zeigt erst zwischen etwa 50 nm und 200 nm nahezu konstantes Verhalten ohne Abhängigkeit von der Probendicke. Diese wird durch die Berücksichtigung von SDs verursacht, wodurch die Kontraste der verschiedenen Konzentrationen gegenüber GaP kontinuierlich mit steigender Probendicke zunehmen. Dabei erreichen 8 % B in GaP bei 200 nm Probendicke einen hellen Kontrast von etwa 5 % über GaP. Allen Konzentrationen gemeinsam scheint ein Kontrastwert bei einer Dicke um die 100 nm, was für die hier zugrunde liegenden Abbildungsparameter von Strahl und Detektor eine Konzentrations-Quantifizierung bei dieser Dicke unmöglich machen dürfte.

In den Kristallen auf Basis von GaAs wirken sich die durch B verursachten SDs sehr ähnlich auf den (HA)ADF-Kontrast aus. Auf dem Winkelbereich des unteren ADF-Detektors, Abbildung 5.10(a), erreichen die Konzentrationen mit 2 % bis 8 % Bor durch die starke Huang-Streuung bereits nach etwa 30 nm ein konstantes Intensitätsniveau, das sie bis 200 nm



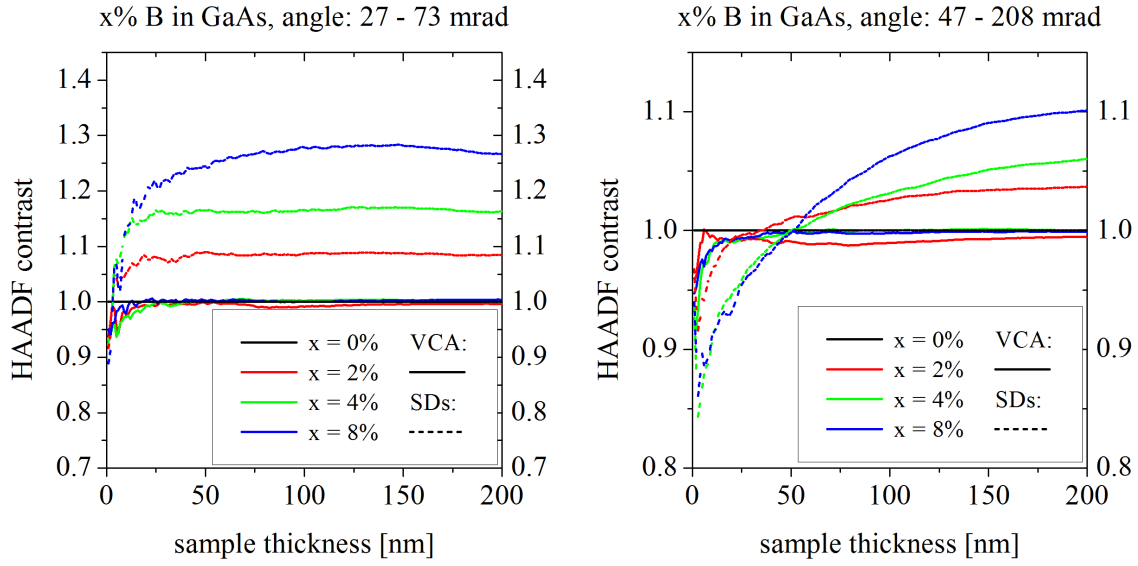
(a) Kontrast von B-haltigem GaP im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors. (b) Kontrast von B-haltigem GaP im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors.

**Abbildung 5.9:** Probendickenabhängiger Kontrast von GaP mit 2 % bis 8 % B gegenüber binärem GaP für verschiedene Detektorwinkelbereiche zur Darstellung der Wirkung der durch SDs verursachten Huang-Streuung und des Einflusses der inhomogenen Detektor-Effizienz. Man beachte die unterschiedliche Skalierung beider Bilder.

recht stabil ohne Einfluss der Probendicke halten. Bei Betrachtung des Kontrasts für den Winkelbereich des oberen ADF-Detektors in Abbildung 5.10(b) fällt der hier noch stärkere Einfluss der SDs auf, die hier eine deutlichere Abhängigkeit von der Probendicke verursachen und zu Kontrastwerten führen, die circa doppelt so groß sind, wie bei B-haltigen Materialien auf GaP-Basis, obwohl die SDs ja keinesfalls die doppelte Größe haben.  $(B_xGa_{1-x})As$  mit einer Konzentration von 8 % Bor zeigt so bei einer Probendicke von 200 nm einen Kontrast von 10 % gegenüber der Intensität von GaAs. Wiederum führt das Dechannelling durch die SDs bei kleineren Probendicken unter 50 nm auf dem Winkelbereich des oberen ADF-Detektors zu einer deutlichen Intensitätsabnahme verglichen mit reinem GaAs. Darüber hinaus überwiegt die Huang-Streuung und erhöht den Materialkontrast nicht nur auf ein Vielfaches des reinen Z-Kontrasts, sondern sorgt auch ursächlich für den Kontrastwechsel von dunkel nach hell.

### 5.3.3 Materialien mit verdünntem N-Anteil

Analog zu den Betrachtungen von B-haltigen Materialien sollen nun die GaP- und GaAs-basierten Materialsysteme mit verdünnten Anteilen an N diskutiert werden. Da sich die Situation hier qualitativ identisch darstellt, liegt der Fokus auf den quantitativen Unterschieden. Die exemplarischen Konzentrationen sind identisch zu den bisherigen. Quantitative



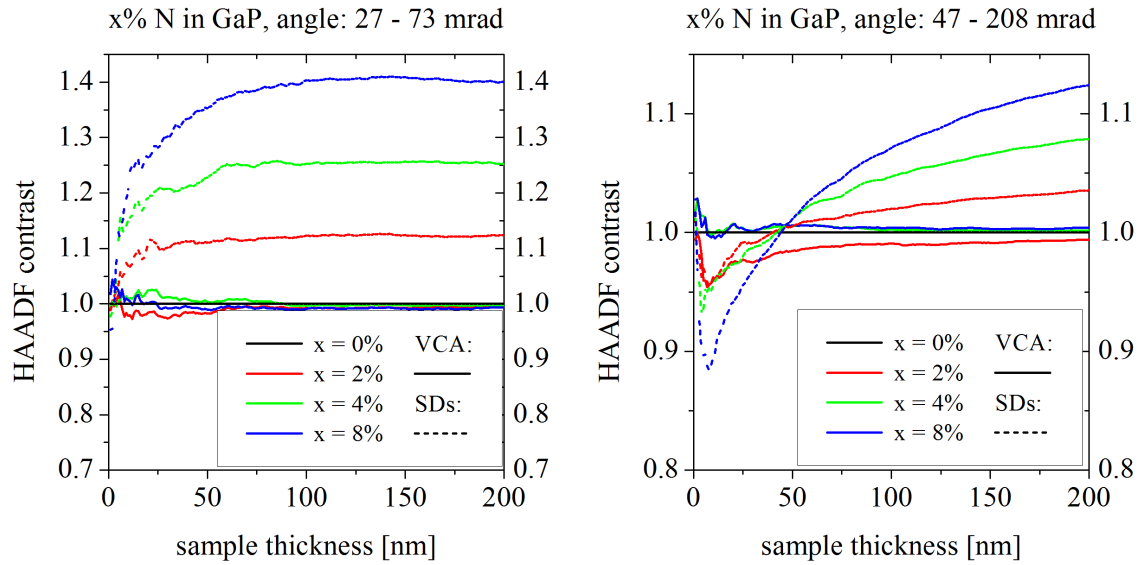
(a) Kontrast von B-haltigem GaAs im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors. (b) Kontrast von B-haltigem GaAs im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors.

**Abbildung 5.10:** Probendickenabhängiger Kontrast von GaAs mit 2 % bis 8 % Bor gegenüber binärem GaAs für verschiedene Detektorwinkelbereiche zur Darstellung der Wirkung der durch SDs verursachten Huang-Streuung und des Einflusses der inhomogenen Detektor-Effizienz. Man beachte die unterschiedliche Skalierung beider Bilder.

Veränderungen in den (HA)ADF-Kontrasten sind daher nicht auf eine veränderte Zahl an SDs zurückzuführen. Ihre unterschiedliche Größenverteilung jedoch bedeutet ein unterschiedliches Verhalten der durch sie verursachten Huang-Streuung.

Sowohl in  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{P}_{1-x})$  als auch in  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  sind auf dem kleineren Winkelbereich des unteren ADF-Detektors durch die eingebrachten N-Atome und die damit verbundenen umliegenden SDs die Konzentrationsunterschiede leicht in unterschiedlichen Kontrastwerten wiederzufinden. Die Werte der B-haltigen Materialien werden noch einmal übertroffen und erreichen bis zu 40 % mehr Intensität als der binäre Wirtskristall. Begleitet wird dieser drastische Einfluss der Huang-Streuung an den SDs von einem fast verschwindenden Einfluss der Probendicke (sofern 50 nm überschritten sind), siehe Abbildung 5.11(a) und Abbildung 5.12(a).

Für den Winkelbereich des oberen ADF-Detektors ist der Einfluss gleichermaßen erhöht. Wieder entsteht aus nahezu nicht vorhandenem Z-Kontrast erst durch die SDs um die Fremdatome herum die deutliche Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Konzentration. Die beim Einbau von B erreichten Kontraste von 5 % gegenüber GaP und 10 % gegenüber GaAs werden durch die N-haltigen Materialsysteme übertroffen. Etwa 13 % oberhalb der Intensität des Wirtskristalls liegt diejenige des gemischten Materials bei 200 nm Probendicke.



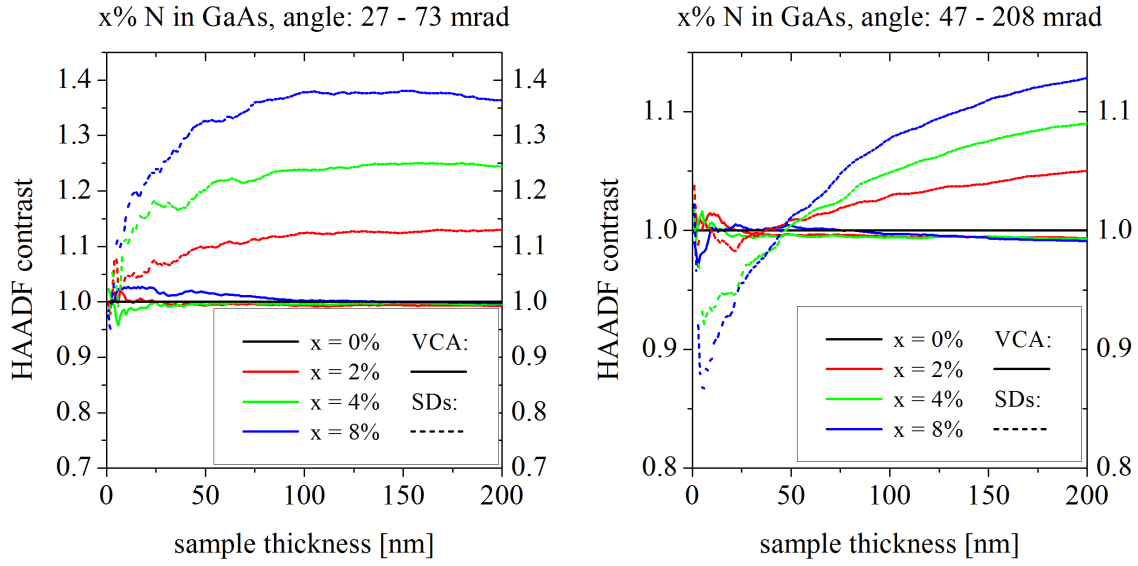
(a) Kontrast von N-haltigem GaP im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors. (b) Kontrast von N-haltigem GaP im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors.

**Abbildung 5.11:** Probendickenabhängiger Kontrast von GaP mit 2 % bis 8 % N gegenüber binärem GaP für verschiedene Detektorwinkelbereiche zur Darstellung der Wirkung der durch SDs verursachten Huang-Streuung und des Einflusses der inhomogenen Detektor-Effizienz. Man beachte die unterschiedliche Skalierung beider Bilder.

Die größeren SDs um N- als um B-Atome herum verursachen also einen höheren Kontrast zum jeweiligen binären Material, was sich bei genauer Kenntnis dieses Effekts erleichternd auf die Quantifizierung der chemischen Komposition auswirken kann, da der Kontrast viel sensibler auf eine Kompositionsänderung reagiert. Gleichzeitig jedoch wird, zumindest im Winkelbereich des oberen Detektors, die Abhängigkeit des Materialkontrasts von der Probendicke verstärkt. Damit wird eine verlässliche Bestimmung der Probendicke zur Voraussetzung, um im weiteren Vorgehen auch die genaue Zusammensetzung des Materials für die verschiedenen Strahlpositionen quantifizieren zu können.

Innerhalb des kleineren Winkelbereichs des unteren ADF-Detektors kann also von einer guten Robustheit des Materialkontrasts gegenüber Änderungen der Probendicke gesprochen werden. Außerdem liegt in sämtlichen beschriebenen Situationen ein besserer oder gleichwertiger Kontrast vor, verglichen mit den Beobachtungen im größeren Winkelbereich des oberen ADF-Detektors, weshalb die Verwendung des kleineren, aber hier sensitiveren Winkelbereichs vorzuziehen ist.

**Zusammenfassung** Die statischen Verschiebungen der Atome des jeweils ungemischten Untergitters wurden in diesem Kapitel für alle in dieser Arbeit relevanten III/V-Halbleiter



(a) Kontrast von N-haltigem GaAs im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors. (b) Kontrast von N-haltigem GaAs im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors.

**Abbildung 5.12:** Probendickenabhängiger Kontrast von GaAs mit 2% bis 8% N gegenüber binärem GaAs für verschiedene Detektorwinkelbereiche zur Darstellung der Wirkung der durch SDs verursachten Huang-Streuung und des Einflusses der inhomogenen Detektor-Effizienz. Man beachte die unterschiedliche Skalierung beider Bilder.

quantifiziert. Ihre Größenverteilung konnte darüber hinaus in kausalen Zusammenhang gebracht werden mit dem dominanten Anteil des zunächst winkelabhängig betrachteten chemischen Intensitätskontrasts. Dieser Huang-Kontrast trägt in beiden relevanten Winkelbereichen bereits in den Materialien erhöhter durchschnittlicher Kernladungszahl signifikant zum gesamten ADF-Kontrast bei. Bei verdünnten Anteilen eingebauter B- oder N-Atome wird der gesamte ADF-Kontrast quasi ausschließlich durch den Huang-Kontrast gebildet und weist oberhalb einer Probendicke von 50 nm im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors noch eine enorme Dickenabhängigkeit auf, kaum aber im Winkelbereich des unteren Detektors.

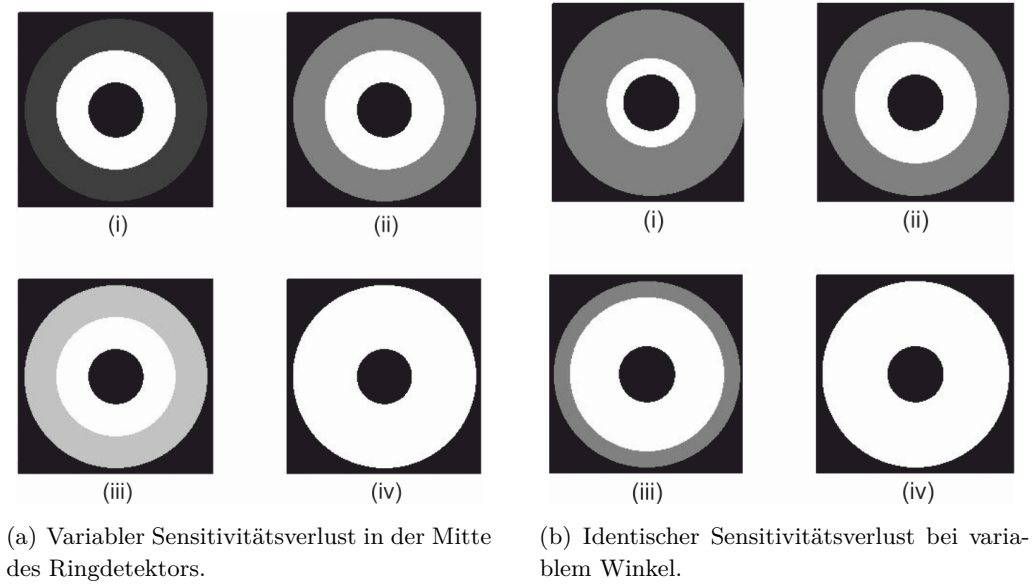


## 6 Quantifizierung der Probendicke als Basis zuverlässiger Konzentrations-Bestimmungen

Anhand der Simulationsergebnisse konnte gezeigt werden, dass nicht nur die HAADF-Intensität, sondern auch der Kontrast eines gemischten Materials unbekannter Komposition gegenüber binärem Material nicht trivial von der Probendicke abhängen kann. Für die diskutierten Kristalle mit erhöhter durchschnittlicher Kernladungszahl  $Z$  liegt hier in den relevanten Winkelbereichen kaum ein nennenswerter Einfluss der Probendicke vor. Speziell diejenigen Materialien, in denen durch das Ersetzen eines Anteils der Atome des Wirtskristalls durch eine sich davon stark unterscheidende kleinere Spezies strukturelle Abweichungen von der Gitterperiodizität verursacht werden, weisen einen Kontrastverlauf auf, der in den Winkelbereichen der beiden ADF-Detektoren unterschiedlich mit der Probendicke variiert. So steigt der Kontrast der B- oder N-haltigen Materialien im kleineren Winkelbereich des unteren ADF-Detektors bis zu einer Dicke von etwa 100 nm deutlich an und stagniert dann, während diese Zunahme im größeren Winkelbereich des oberen ADF-Detektors auch bis 200 nm noch nicht abgeschlossen scheint. Für die zuverlässige Bestimmung der Konzentration  $x$  von B oder N in GaP oder GaAs ist es daher notwendig, in einem vorhergehenden Schritt möglichst genaue, also auch orts aufgelöste Kenntnis der Probendicke zu gewinnen. In der Literatur wurde dies für Untersuchungen an einem *FEI Titan* STEM und Simulationen mittels STEMsim bereits mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  nm berichtet [124, 138]. Unter dieser Voraussetzung ist dann die verlässliche Interpretation der auftretenden Intensitätsänderungen als Schwankung der chemischen Komposition des Materials möglich.

### 6.1 Potentieller Effekt der Detektor-Inhomogenität

An dieser Stelle soll zunächst untersucht werden, welchen Einfluss die Detektor-Inhomogenität auf die Bestimmung der Probendicke hat und welche Rolle dabei der aktive Winkelbereich spielt. Prinzipiell wird, wie beschrieben, die gemessene HAADF-Intensität durch einen Vergleich mit gewichteten Simulationsergebnissen in eine Probendicke übersetzt. Wie stark die integrierte HAADF-Intensität dabei durch Inhomogenitäten der Detektor-Sensitivität beeinflusst wird, wenn diese nicht zur Gewichtung der simulierten Intensität verwendet wird, kann anhand einer Reihe virtueller Referenz-Detektoren überprüft werden, gezeigt in Abbildung 6.1.



**Abbildung 6.1:** Virtuelle Detektoren dienen als Referenz zur Veranschaulichung des Einflusses inhomogener Sensitivität auf die Bestimmung der Probendicke. Dazu wird angenommen, dass fälschlicherweise nur der Winkelbereich, nicht aber die Sensitivität berücksichtigt würde. Im ersten Referenzfall in Abbildung 6.1(a) fällt die Sensitivität beim zentralen Detektorwinkel von 1 auf unterschiedliche Werte (75 %; 50 %; 25 %) ab. Im zweiten Fall in Abbildung 6.1(b) wird der Winkel variiert (zwischen  $1/4$  und  $3/4$  des Detektorbereichs), bei dem ein identischer Sensitivitätsabfall auf 50 % geschieht.

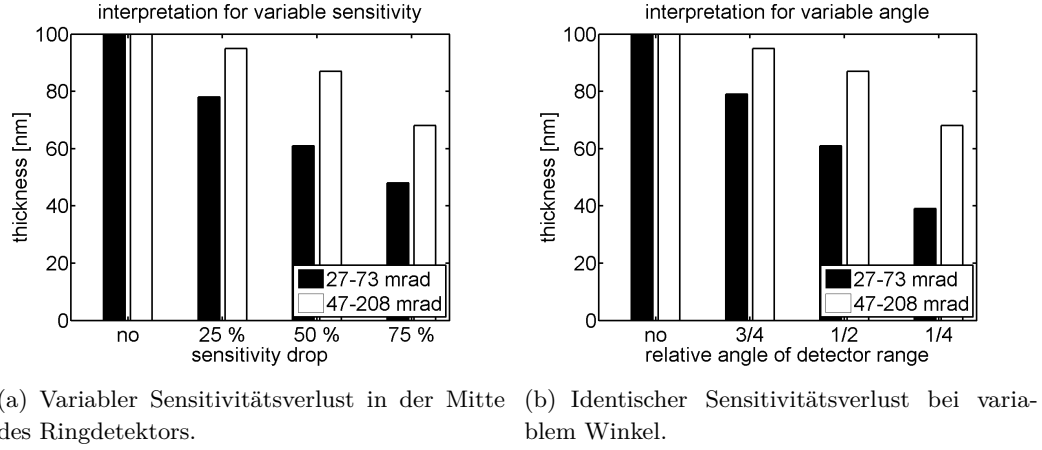
Die variierte Größe ist im ersten Detektor-Set der Anteil, um den die Sensitivität in der Mitte des Detektorrings abfällt. Diese fällt um 25 % bis 75 % des Ursprungswerts ab. Im zweiten Detektor-Set wird untersucht, welchen Effekt ein Sensitivitäts-Abfall um 50 % bei unterschiedlichen Winkeln hat, nämlich bei  $1/4$ ,  $1/2$  und  $3/4$  des detektierten Winkelbereichs. Diese Sets werden im Folgenden für die relevanten Winkelbereiche beider ADF-Detektoren des verwendeten JEM2200FS quantitativ ausgewertet, indem die simulierte Streuung eines 100 nm dicken GaAs-Kristalls, wie bereits winkelabhängig geplottet in Abbildung 4.6, mit den Detektoren beider Sets integriert wird.

Durch den Vergleich der jeweiligen HAADF-Intensität mit der integrierten Intensität eines perfekt homogenen Detektors kann quantifiziert werden, wie sich die individuelle Gewichtung der jeweils identischen Streuung auf die detektierte Gesamtintensität auswirkt. Hier betragen die Intensitätsverluste im ersten Detektor-Set mit variiertem Sensitivitätsniveau für 100 nm GaAs bis zu 28 % und 12 % für den Winkelbereich von unterem bzw. oberem Detektor. Im Falle des variierten Sensitivitätsabfall-Winkels gehen bis zu 33 % und 21 % der Intensität verloren (hier nicht graphisch dargestellt).

Mit der simulierten HAADF-Intensität, die nichtlinear von der Probendicke abhängig ist und noch nicht mit der jeweiligen Sensitivität gewichtet wurde, werden alle Intensitäten



verglichen und die jeweils passende Probendicke bestimmt. Es ergeben sich die in Abbildung 6.2 gezeigten Resultate für die beiden Detektor-Sets in beiden relevanten Winkelbereichen.



**Abbildung 6.2:** Die resultierende gemessene Probendicke für 100 nm GaAs, jeweils für den Winkelbereich des unteren ADF-Detektors (schwarze Balken) und den des oberen ADF-Detektors (weiße Balken). Wenn die geringere Sensitivität des Detektors nicht durch eine Gewichtung der simulierten Intensität berücksichtigt wird, erfolgt eine teils massive Unterschätzung der vorliegenden Probendicke, besonders im Winkelbereich des unteren Detektors.

Anhand der teils stark abweichenden Probendicke, die aus dem Vergleich mit der ungewichteten Streuung von 100 nm GaAs resultiert, wird der enorme Einfluss der Sensitivität auf die Probendicken-Bestimmung verdeutlicht. Der Unterschied zur eigentlich vorliegenden Probendicke von 100 nm übertrifft die zuvor beschriebenen Abweichungen in der HAADF-Intensität deutlich. Die beiden Detektor-Sets führen im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors, zwischen 47 mrad und 208 mrad, zu ähnlich starken Differenzen von etwas mehr als  $-30$  nm. Für den unteren ADF-Detektor (27 mrad bis 73 mrad) ergeben sich sogar Fehler der Probendicke von ca.  $-50$  nm gegenüber 100 nm im ersten Detektor-Set bzw. ca.  $-60$  nm im zweiten. Dies ist ein Ausdruck dafür, dass sich Sensitivitäts-Abweichungen bei kleinen Winkeln wesentlich stärker auswirken, da in diesen Streuwinkeln deutlich mehr Intensität auftritt.

Inwieweit diese Fehleinschätzungen der Probendicke dann zu solchen der Konzentration führen können, wird am einfachsten durch einen Blick auf die zuletzt in Abschnitt 5.3 gezeigten Kontrastverläufe deutlich. Der Effekt ist natürlich individuell je Materialsystem zu beurteilen und nur in solchen Fällen irrelevant, wo der Kontrastverlauf keinerlei Änderungen aufweist zwischen der tatsächlichen und der fälschlicherweise interpretierten Probendicke. Im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors erreichen die meisten relevanten Materialien den größten Teil ihres Kontrasts bereits bei Probendicken unterhalb von 50 nm. Die hier gefundenen Abweichungen sind für die Materialien erhöhter durchschnittlicher Kernladungszahl, wie  $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})$ , zu vernachlässigen. Im Falle der B-haltigen Materialien ist ein signifi-

kanter Einfluss auf die Konzentrationsbestimmung, in Form einer Überschätzung, ab etwa 4 % B zu erwarten. In den untersuchten N-haltigen Materialien tritt dieser Effekt bereits bei geringeren Konzentrationen auf, da der Materialkontrast in der Größenordnung der hier diskutierten Probendicken zwischen 50 nm und 100 nm noch signifikant anwächst. Da sich diese Abhängigkeit des Materialkontrasts von der Probendicke im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors noch deutlicher zeigt, ist hier auch der Effekt einer fehlerhaft eingeschätzten Probendicke größer. In  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$  folgt aus der abweichenden Probendicke bereits eine Änderung der Konzentration um etwa 1 %, von 4 % Bi auf 5 % Bi, immerhin eine relative Änderung von 25 %. Noch deutlicher wird der Effekt bei Betrachtung der Materialien mit eingebauten B- oder N-Atomen. So kann es aufgrund der starken Abhängigkeit des Kontrasts von der Probendicke beispielsweise in 100 nm  $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  oder  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  mit  $x=4\%$  schnell zu einer um einen Faktor 2 höher interpretierten Konzentration kommen, da der gleiche Kontrast bei kleinerer Probendicke der viel höheren Konzentration zugeschrieben wird.

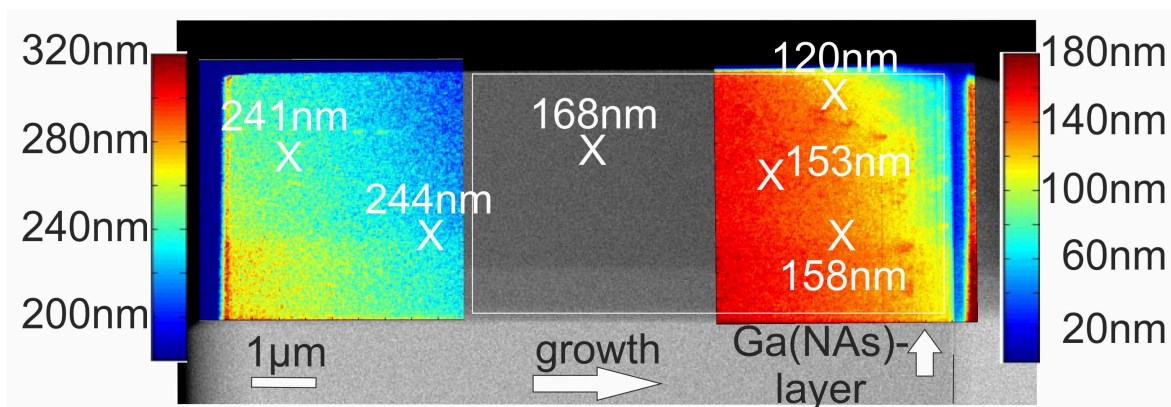
Die Ergebnisse zeigen wie wichtig es ist, die Sensitivität des verwendeten ADF-Detektors zu bestimmen und zu berücksichtigen. Wird dieser Schritt bei der Bestimmung der Probendicke aus simulierter HAADF-Intensität vernachlässigt, treten die gezeigten großen Fehler auf, die nicht nur die Probendicke, sondern bei vorliegender Probendicken-Abhängigkeit des chemischen Kontrasts auch die Konzentrationsbestimmung betreffen. Daher ist der Effekt auf die Probendickenbestimmung im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors von 47 mrad bis 208 mrad zwar deutlich geringer, die Konsequenz für die Genauigkeit der bestimmten Konzentration ist jedoch wesentlich größer als im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors von 27 mrad bis 73 mrad, wo für den Kontrast der hier relevanten Materialien nur eine vergleichsweise geringe Probendicken-Abhängigkeit vorliegt. In jedem Fall sorgt die Bestimmung und Berücksichtigung der Sensitivität, siehe dazu auch Abschnitt 4.3, dafür, dass experimentelle und simulierte HAADF-Intensitäten für alle Materialien und Konzentrationen vergleichbar sind.

## 6.2 Probendicke aus HAADF-STEM und CBED an einer GaAs FIB-Lamelle

Um die Voraussetzung der zuverlässigen Probendickenbestimmung zu überprüfen, wurden an einer mittels FIB präparierten<sup>1</sup> Lamelle der Probe #24068 Messungen der Probendicke mittels Elektronenbeugung eines konvergenten Strahls (CBED, siehe dazu Abschnitt 3.4) durchgeführt. Bei der Probe handelt es sich um eine Fünffach-Schicht-Struktur von  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  mit jeweils verschiedener Konzentration  $x$ , zwischen Barrieren aus binärem GaAs und gewachsen auf GaAs-Substrat. Die Strahlpositionen dieser Messungen und das jeweilige Resultat sind in Abbildung 6.3 vor dem Hintergrund von HAADF-Bildern durch weiße Kreuze markiert. Wachstumsrichtung der Probe ist in der Abbildung nach rechts. Die

---

<sup>1</sup>Die Methode der Probenpräparation mittels *Focused Ion Beam* wird im Anhang in Abschnitt A.1 erläutert.



**Abbildung 6.3:** Vor dem Hintergrund der HAADF-STEM-Aufnahme einer FIB-Lamelle der Probe #24068 sind die mit 'X' markierten Punkte gezeigt, an denen eine Dickenmessung mittels CBED-Technik durchgeführt wurde. Ebenfalls ist das jeweilige Ergebnis dieser Messung dazu notiert. Dazwischen liegen die in Falschfarben dargestellten zweidimensionalen Karten der Probendicke, die mittels HAADF-STEM und Vergleich mit entsprechenden Simulationen erfolgreich bestimmt werden kann. Die zugrunde liegenden Bilder wurden am FEI Titan 80-300 TEM/STEM des IFP Bremen gewonnen und die Simulationen entsprechend der dort vorliegenden Mikroskop-Parameter durchgeführt. Nähere Beschreibungen im Text. Beide Verfahren weisen übereinstimmende Probendicken auf.

$\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Schichten sind als feine vertikal verlaufende Linien am rechten Rand der rechten Probendicken-Karte erkennbar. Dort ist die ursprüngliche Oberfläche der Schichtstruktur durch eine vertikale schwarze Linie angedeutet. Der dickere dunkelblaue vertikale Streifen (amorphes Material) stammt vom Aufsputtern des Platin bei der Probenpräparation. Die CBED-Messungen wurden allesamt auf dem dünnsten Niveau der sich stufenweise verjüngenden FIB-Lamelle durchgeführt und ergeben Werte zwischen etwa 120 nm und 250 nm.

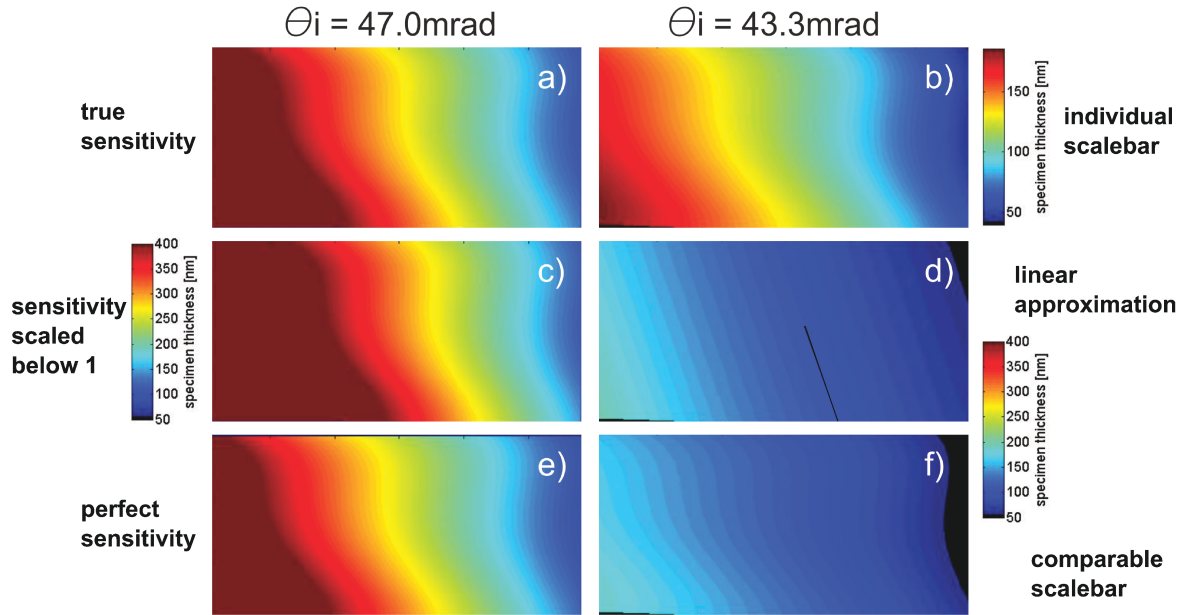
Unter den markierten Positionen der CBED-Messungen sind die ausgewerteten zweidimensionalen Karten der Probendicke gezeigt, die mittels HAADF-STEM ermittelt wurden. Die jeweils gültige Farbskala befindet sich direkt neben den Karten und zeigt für den oberen Probenbereich, rechts im Bild in der Umgebung der Schichtstruktur, im Wesentlichen eine GaAs-Dicke zwischen etwa 100 nm und 200 nm, für den Bereich unten im GaAs-Substrat, also links im Bild, zwischen 200 nm und 250 nm. Die zugrunde liegenden Simulationen wurden für die entsprechenden Parameter des am IFP Bremen betriebenen Mikroskops, ein *FEI Titan 80-300 TEM/STEM*-Gerät, durchgeführt: eine Beschleunigungsspannung von 300 kV, ein Strahlkonvergenzwinkel von 7,8 mrad, ein Detektorwinkelbereich von 36 mrad bis 230 mrad mit zugehöriger Sensitivitätskurve der Detektoreffizienz und für die Konstante der sphärischen Aberration ein Wert von 1,2 mm. Alle weiteren Werte wie kubische Gitterkonstanten, Elastizitätskonstanten und Debye-Parameter wurden den im Anhang dieser Arbeit angeführten Tabellen A.1 und A.2 bzw. den dort benannten Quellen entnommen und für gemischte Materialien entsprechend des Vegardschen Gesetzes, siehe Gleichung 2.4, berechnet.

Erfolgt mit den Ergebnissen dieser Simulation in FP-Näherung eine Auswertung der experimentellen Bildintensität, korrigiert um den *Offset* und normiert auf die ebenfalls korrigierte Strahlintensität, also ein direkter Vergleich mit der simulierten Intensität von kristallinem GaAs, so kann der Intensität in jedem Pixel eine entsprechende Probendicke zugeordnet werden. Daraus entstehen die gezeigten falschfarbenen Karten der Probendicke. Nicht alle Resultate darin sind verlässlich, da die Annahme kristallinen GaAs-Materials nicht immer zutreffend ist. So wird auch der Intensität des Platin oberhalb der Probe eine GaAs-Dicke zugeordnet und ebenso wird die Kontamination auf den kleinen, für hochauflösende Abbildungen gerasterten Bereichen an den Schichten als variierende Probendicke interpretiert. Weiterhin erscheint die Probendicke nach oben rechts hin stark reduziert, was aber auch mit einer deutlichen Abweichung der Probenorientierung von der Zonenachse des Kristalls begründet werden kann.

Aus dem Vergleich der CBED-Messpunkte und den darunter liegenden Probendickenkarten basierend auf HAADF-STEM-Auswertungen wird deutlich, dass eine grundlegende Übereinstimmung der Resultate beider Methoden in der Probendicke vorliegt. Mittels HAADF-STEM und Vergleich mit entsprechenden Simulationen kann also erfolgreich die Probendicke an jedem Punkt eines Bildes bestimmt werden, sofern die chemische Zusammensetzung in diesem Punkt bekannt ist. Die dafür relevante Vorgehensweise basiert im Wesentlichen auf den folgenden Punkten. Die simulierte HAADF-Intensität, inklusive aller relevanten Komponenten wie kohärenter Streuung, Mehrfachstreuung, TDS und Huang-Streuung, muss den experimentellen Umständen eines nie perfekt homogenen ADF-Detektors angepasst werden, damit der Anteil der einfallenden Strahlintensität, der in den Winkelbereich des Detektors gestreut wird, quantitativ korrekt beschrieben wird. Um außerdem einen direkten Vergleich mit der experimentellen Bildintensität zu ermöglichen, muss die Intensität des einfallenden Strahls und die eines jeden Bildpunktes korrigiert werden um den eingegangenen Offset, der die Intensität in der Messung verschiebt. Auf die Offset-korrigierte Strahlintensität wird abschließend normiert, bevor mit den Simulationsergebnissen verglichen werden kann. Dieses Verfahren soll nun anhand der GaAs-Lamelle für Abbildungen des unkorrigierten JEM2200FS überprüft werden, da die daran anschließende Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung verschiedener Proben anhand von Abbildungen mit diesem Mikroskop erfolgen soll.

### 6.3 Probendicke aus HAADF-STEM und Simulationen für das JEM2200FS

Werden die Schritte wie zuvor in Abschnitt 3.1 beschrieben durchgeführt, d.h. die simulierte Intensität gewichtet mit der Sensitivität des Detektorscans, beginnend am kleinsten Winkel zur Innenkante des Detektors, und die experimentelle Intensität wie gewohnt normiert, so ergeben sich für die Auswertung der HAADF-STEM-Aufnahme der Probe #24068 am unkorrigierten JEM2200FS die Probendickenkarten b), d) und f) der Abbildung 6.4. Die



**Abbildung 6.4:** Resultierende Probendickenkarten bei Anwendung verschiedener Auswertungsverfahren zur Dickenbestimmung aus HAADF-STEM-Intensitäten. Gezeigt ist jeweils das Ergebnis für den identischen Bereich der gut geeigneten Probe #24068, der in Abbildung 6.3 bereits durch einen weißen Rahmen markiert ist. Die Skala verläuft immer von 50 nm bis 400 nm, nur in b) von 40 nm bis 180 nm. Das beste erreichbare Ergebnis zeigt Teil b) für einen Innenwinkel von 43,3 mrad und die Intensität normiert auf den Detektor-Mittelwert. Teil f) zeigt identische Daten, nur umskaliert auf die Skala der restlichen Abbildungen. Alle anderen Teile sind charakterisiert durch: a) Innenwinkel bei 47,0 mrad und reale Sensitivität, in c) ist das Maximum der Sensitivität auf 1 skaliert, für e) gilt die Annahme eines effizienten und kreisrunden Detektors, d) zeigt den Dickenverlauf bei linearer Näherung der Iso-Dicken-Linien.

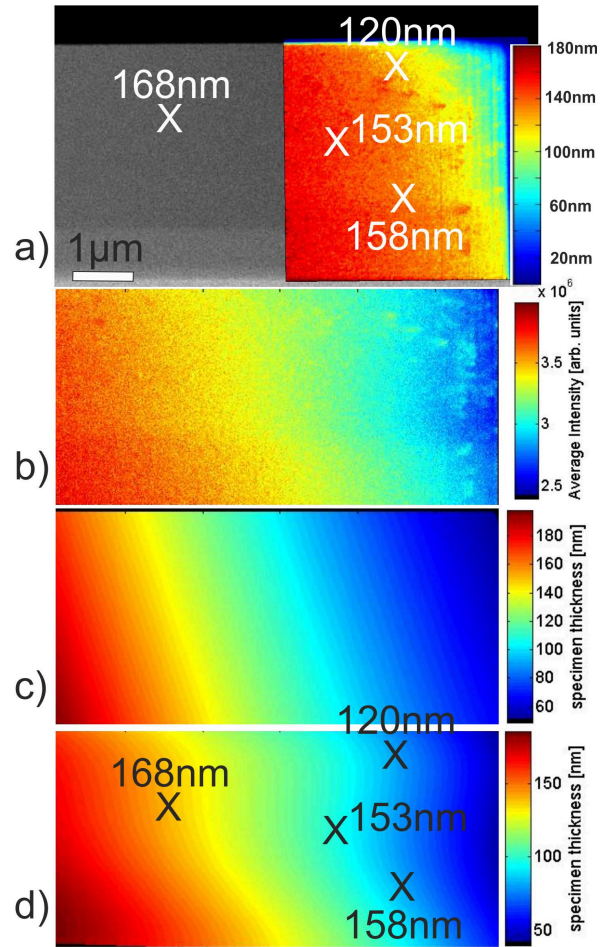
Probendicke wächst in diesem Bereich offenbar kontinuierlich an von rund 40 nm im Bereich der N-haltigen Schichten (rechts im Bild) bis über 180 nm in Richtung des GaAs-Substrats. Werden die Iso-Dicken-Linien im Bildteil d) zum Vergleich linear angenähert, bewirkt dies im Resultat einen leicht größeren Wert für die Probendicke fast aller Bildpunkte als real vorliegend. Es ist also erforderlich individuell auf den Charakter des Intensitätsverlaufs zu achten, der im Gradienten der Probendicke begründet liegt, und ihn entsprechend zu berücksichtigen, um daraus nicht etwaige Fehler entstehen zu lassen.

Dagegen drastisch erhöht ist die resultierende Probendicke in den linken Bildteilen a), c) und e), wo die simulierte Streuung durch die Sensitivität erst ab 47 mrad Innenwinkel zugelassen und gewichtet wird. Die wenigen mrad Unterschied bedeuten einen so großen Intensitätsunterschied, dass in den Karten bereits im Bereich der Bildmitte ein unrealistischer Wert von 400 nm Probendicke überschritten wird. Im Fall a) liegt der Auswertung lediglich die Annahme des größeren Innenwinkels zugrunde, was im Vergleich mit b) bzw. f) aber schnell in mehr als der doppelten Probendicke resultiert. Bei c) ist die Situation noch

einmal verstärkt, da hierfür zusätzlich die Sensitivität des Detektors auf 1 herunter skaliert wurde. Nicht so stark verschoben ist der Fall der Karte e), wofür bei 47 mrad beginnend ein homogener Detektor perfekter Effizienz angenommen worden ist.

Alle drei Situationen übertreffen einen Wert von 400 nm in einem Probenbereich, wo das Referenz-Ergebnis in b) und f) lediglich Dicken um die 120 nm bis 150 nm aufweist. Die Bestimmung der Probendicke reagiert also äußerst empfindlich auf die korrekte Bestimmung und Verwendung des Innenwinkels für die Gewichtung der simulierten Intensität mittels Sensitivitätskurve, wie bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert.

**Abbildung 6.5:** Zur orts aufgelösten Quantifizierung der Probendicke hier in ihrer Ausdehnung identisch skalierte Bildausschnitte der GaAs-Probe #24068, so dass der gleiche Maßstab für alle Bildteile gilt. Teil a) zeigt zum Vergleich einen Ausschnitt der Abbildung 6.3 mit mehrfach übereinstimmenden Resultaten mittels CBED- und HAADF-STEM-Technik. Zur Skalierung und Orientierung sind die in der reinen Bildintensität in Teil b) deutlich erkennbaren lokalen Proben-Kontaminationen im Bereich der N-haltigen Schichten geeignet. Die resultierende Probendicke mittels der üblichen Auswertung der Aufnahme vom JEM2200FS ist in den Teilen c) und d) gezeigt, die dem besten erreichten Ergebnis in d) bzw. f) der Abbildung 6.4 entsprechen. Hier liegt die Dicken-skala jeweils zwischen 40 nm und 180 nm, in c) wurde der Gradient der Probendicke linear gefittet, in d) dem realen Intensitätsverlauf durch Polynome besser entsprochen. In d) sind ebenso die Messpunkte und -ergebnisse der CBED-Methode an dieser Probe angedeutet, die nicht mit den Resultaten mittels HAADF-STEM am JEM2200FS übereinstimmen.



Abschließend sollen die Resultate der besten Bildteile d) und f) aus Abbildung 6.4 den im letzten Abschnitt 6.2 vorgestellten Ergebnissen gegenüber gestellt werden. Dazu sind sie erneut in Abbildung 6.5, als Bildteile c) und d), gezeigt. Abbildung 6.5 a) zeigt die Referenz aus HAADF-STEM-Auswertungen vom FEI Titan 80-300 TEM/STEM mit den CBED-Ergebnissen und der Teil b) die falschfarbene Darstellung der HAADF-Intensität, auf der die Probendicken-Auswertung basiert. Die Probendicke verläuft dabei jeweils zwischen 40 nm

und 180 nm, so dass die mit CBED-Technik bestätigten Dicken hierdurch doch um 30 nm bis 50 nm unterschätzt werden. Die Fehleinschätzung beträgt demnach ca.  $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ , was einer systematisch überschätzten simulierten Intensität  $I_{sim}$  entspricht, die zum Vergleich herangezogen wird, denn bereits eine kleinere Probendicke erreicht in der Simulation die experimentell gefundene Intensität  $I_{exp}$ .

Eine mögliche Ursache hierfür könnte ein zu kleiner Wert für den Detektor-Innenwinkel  $\theta_i$  sein. Dieser wurde anhand der Abschattung eines Beugungsbildes bestimmt. Allerdings basiert die Verwendung des so bestimmten Werts als Detektor-Innenwinkel auf der Annahme, dass das zylinderförmige Loch des Detektors entlang der optischen Achse justiert ist und der Ansatz der Detektorfläche auch identisch ist zum Ansatz des Szintillator-Kristalls. Eine abweichende Situation wurde bereits phänomenologisch in der Literatur beschrieben [15], konnte dort aber nicht in seiner Ursache erläutert werden. Ein solcher Effekt könnte hier die Ursache der systematischen Unterschätzung der Probendicke sein. Die Übereinstimmung des Detektor-Innenwinkels  $\theta_i$  mit den Maßen des Szintillator-Kristalls bleibt demnach für beide Detektoren noch zu zeigen. Da für den oberen ADF-Detektor offensichtlich eine Abweichung vorliegt, muss im Allgemeinen bei allen verwendeten Detektoren auf diese Fehlerquelle geachtet werden.





## 7 Quantifizierung von Konzentrationsverteilungen

Im vorliegenden Kapitel wird nun die Quantifizierung der Zusammensetzung verschiedener Materialien durchgeführt. Es wurden Simulationen der HAADF-Intensitäten für die verschiedenen Materialkompositionen, in Schritten von 1 % bis 2 %, und Probendicken, in Schritten ganzer Einheitszellen, durchgeführt und nachträglich mit der entsprechenden Sensitivitätskurve des jeweiligen Detektors gewichtet. Die daraus gebildete C-T-Matrix wurde interpoliert zu Schritten von 0,1 % in der Konzentration und dient dann als Referenz für die im Experiment gefundenen Intensitäten, nachdem diese um den Offset-Wert korrigiert und mittels einfallender Strahlintensität aus dem Detektorscan normiert wurden.

Basierend auf GaAs sollen die gemischten Materialien  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ ,  $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  und  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  anhand ausgewählter Aufnahmen quantifiziert werden. Ein Vergleich zwischen den Auswertungen unter Berücksichtigung der SDs und in VCA kann ebenso erfolgen wie zwischen den Abbildungen auf dem unteren und dem oberen ADF-Detektor.

Die Interpretation der Pixelintensitäten als Probendicke und Materialkomposition erfolgt mittels einiger MATLAB-Skripte, die zu dem Auswertungs-Paket *STEM EVAL* zusammengefasst sind. Die Aufnahme kann, durch ein zusätzliches Skript [139] und Modifikationen am bestehenden Paket, direkt im *.dm3*-Format der Mikroskop-Software *Gatan Digital Micrograph* importiert werden.<sup>1</sup> Die originalen Pixelintensitäten der Mikroskop-Software können so in MATLAB weiter verarbeitet werden.

### 7.1 Bi-Konzentration in $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$

Nach dem Import der Bildintensitäten in der willkürlichen Einheit counts kann das Mittel mehrerer Originalpixel zusammengefasst zur Auswertung verwendet werden. Dies kann bei Aufnahmen hoher Auflösung, wie etwa  $2048^2$  Pixel, auch eine große Zeitersparnis bedeuten. Daher soll anhand von  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$  nun auch geprüft werden, ob diese Vorgehensweise nicht eine Verfälschung der Ergebnisse für die resultierende Konzentrations-Verteilung mit sich bringt.

---

<sup>1</sup>Bei Verwendung der Gatan Microscopy Suite 2.0 kann es zu einer veränderten Dateistruktur kommen, wobei aber einfach der Umweg über ImageJ und das *.txt*-Format gegangen werden kann.

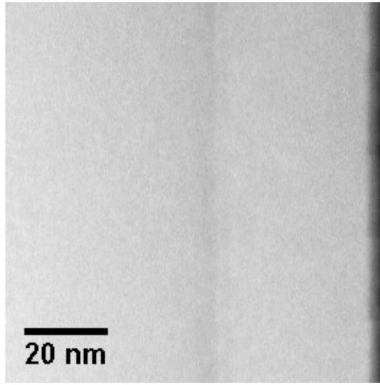
### 7.1.1 Einfluss der Intensitäts-Mittelung

Ob die Intensitäts-Mittelung über mehrere Bildpunkte die anschließende Auswertung, die erhaltenen Ergebnisse und ihre Zuverlässigkeit nicht eventuell negativ beeinflusst, soll anhand einer Aufnahme der Probe #R1914 geprüft werden. Dabei handelt es sich um eine durch Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) auf GaAs-Substrat gewachsene  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht von einer Schichtdicke um etwa 30 nm. Durch hochauflösende Röntgen-Diffraktometrie (HR-XRD) war über den (004)-Reflex relativ zu GaAs die Bi-Konzentration zu  $x = 11,5\%$  bestimmt worden.

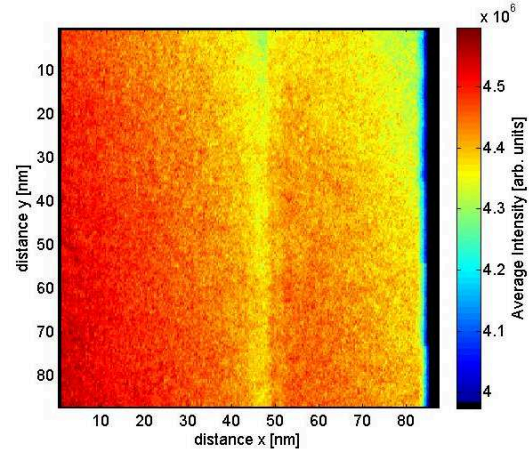
Abbildung 7.1(a) zeigt diese Schicht im Ausschnitt einer HAADF-Aufnahme der Kantenlänge 90 nm bzw. 263 Pixel, für die insgesamt eine Auflösung von 512 Pixel auf etwa 170 nm Kantenlänge gewählt worden war. Wachstumsrichtung zeigt in dieser Abbildung nach rechts, so dass sich links im Bild reines GaAs befindet, nach rechts anschließend folgt nach einer dunkel wirkenden Grenzfläche das hellere  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Material mit einer Schichtdicke von etwa 30 nm, bevor das Bild dann in schwarz den Klebespalt der Probe zeigt, von wo keine Intensität auf den ADF-Detektor gestreut wird. Zur Abbildung wurde der obere ADF-Detektor bei einer Kameralänge von  $CL = 60$  cm verwendet, was einem Winkelbereich von etwa 47 mrad bis 208 mrad entspricht, und ein Konvergenzwinkel von 15,9 mrad für den Elektronenstrahl. Die Einstellungen der Detektor-Elektronik waren *Brightness* 3535, *Contrast* 958, sowie eine *dwell time* von 80  $\mu\text{s}$ , wie auch bei allen weiteren Abbildungen auf dem oberen ADF-Detektor des unkorrigierten JEM2200FS. Bei diesen Werten werden der Detektor und seine Elektronik im direkten Scan nicht übersättigt.

Die HAADF-Aufnahme wurde in MATLAB eingelesen und die zugehörige Intensität reicht etwa  $3,80 \times 10^6$  counts bis  $4,61 \times 10^6$  counts. Dabei gehört ein Wert von  $3,74 \times 10^6$  counts zur Hintergrund-Intensität jenseits des Probenrands. Dieser Wert ist auch im zugehörigen Detektorscan als *Offset*-Wert zu finden, worin aber keine durch die Präparation bedingten Klebereste zu einer erhöhten Intensität führen können. In allen weiteren Bildern der Abbildung 7.1 sind die Intensitäten durch Falschfarben dargestellt und die jeweils gültige Intensitätsskala gezeigt. Da hierfür aber bereits der interessante Bildbereich eingeschränkt wurde auf das Probenmaterial ohne Loch, liegt das Intensitätsminimum nun deutlich oberhalb der Hintergrundintensität.

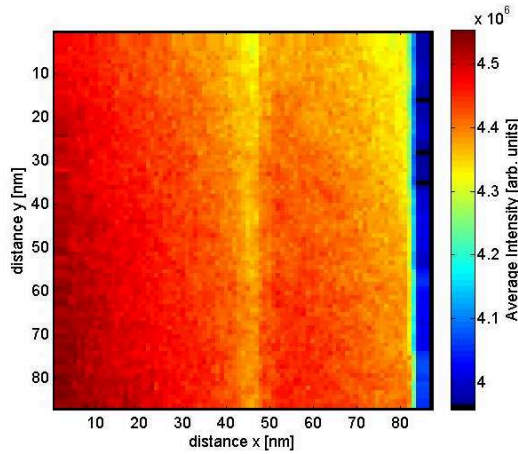
In allen Bildern erkennbar ist der von unten links nach oben rechts im Bild abnehmende Intensitätsverlauf. Dieser ist auf die zum Loch der Probe hin abnehmende Probendicke zurückzuführen und bildet einen Hintergrund, vor dem alle weiteren Intensitätsschwankungen einer Variation in der chemischen Komposition zugeordnet werden. Eine immer wiederkehrende Ausnahme stellt dabei die dunkel erscheinende Grenzfläche zwischen dem GaAs-Material und der  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht dar. Dies steht ursächlich in Zusammenhang mit der Präparation sehr dünner TEM-Proben und zeigt sich bei verspannten Schichtmaterialien und besonders deutlich bei Abbildungen mit kleinen Innenwinkeln. Die tetragonale Verspannung der epitaktisch gewachsenen Schicht (siehe Abbildung 2.2) führt bei der geringen Probendicke zu einer Relaxation des Materials hin zum Wert seiner unverspannten Gitterkonstante. Die Folge ist eine Biegung der Netzebenen und Atomsäulen des Kristallgitters in der unmittel-



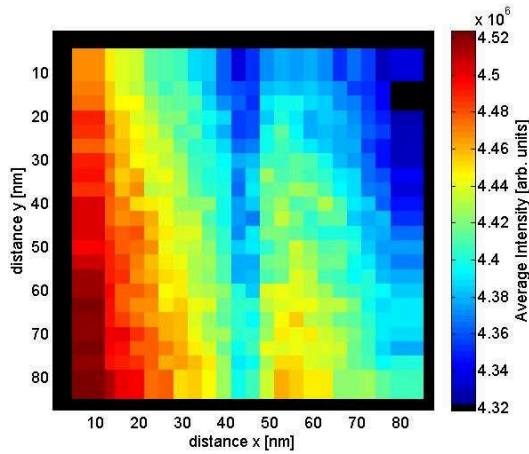
(a) Importiertes HAADF-Dunkelfeld der Probe R1914.



(b) Mittlere Intensität bei Mittelung über reale Bildpunktgröße von 0,332 nm.



(c) Mittlere Intensität bei Mittelung über (3fach reale) Bildpunktgröße von 1 nm.



(d) Mittlere Intensität bei Mittelung über (10fach reale) Bildpunktgröße von 3,32 nm.

**Abbildung 7.1:** Ein importiertes HAADF-Dunkelfeld der Bi-haltigen, GaAs-basierten Probe #R1914, aufgenommen auf dem oberen ADF-Detektor. Die Abbildung ist hier und im Folgenden stets mit der Wachstumsrichtung nach rechts orientiert. Gezeigt sind die Bildintensitäten nach Mittelung über die reale Bildpunktgröße von 0,332 nm in Abbildung 7.1(b), über 1 nm in Abbildung 7.1(c) und die  $10^2$ -fache reale Bildpunktgröße von 3,32 nm in Abbildung 7.1(d).

telbaren Umgebung der Grenzfläche der verschiedenen Materialien. Damit einher geht der Effekt des *Dechannelling*, der zu geringerer HAADF-Intensität entlang solcher verspannter Grenzflächen und zum gezeigten Verspannungs-Kontrast führt [23].

Aufgrund dieser Artefakte ist es wichtig bei der Definition des Referenzbereichs bekannter Komposition in der Aufnahme ausreichend weit weg von eventuell betroffenen Grenzflä-

chen zu bleiben. Wird nicht ausreichend Abstand eingehalten, erfolgt eine Interpretation des Verspannungs-Kontrasts als Variation der Probendicke, die dann auf den Bildbereich unbekannter Komposition interpoliert, bzw. hier zu der  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht hin extrapoliert wird. Eine falsche, drastische Abnahme der Probendicke im Bereich des Materials unbekannter Zusammensetzung wäre hier die Folge. Und eine fehlerhafte Probendickenbestimmung kann sich durchaus negativ auf die darauf aufbauende Konzentrationsbestimmung auswirken. Erfolgt die Zuordnung dieser abnehmenden HAADF-Intensität nicht zur Probendicke, wird sie dennoch als Variation der chemischen Komposition interpretiert. Dieser Effekt ist jedoch als Artefakt erkennbar und wird in der Auswertung entsprechend beurteilt. Alternativ könnte auch eine aufwendige Kombination von HAADF-Bildern verschiedener Winkelbereiche zur Elimination dieses Effekts und der dann ungestörten Auswertung des Konzentrations-Verlaufs dienen [140].

Die falschfarbenen Bilder der Abbildung 7.1 zeigen einen identischen Bereich derselben HAADF-Aufnahme. Unterscheiden muss man dabei lediglich nach der Größe der Bereiche, auf denen die lokale Bildintensität ermittelt wird. Die Abbildung 7.1(b) zeigt die Bildintensität ohne zuvor über größere Bereiche gemittelt zu haben. Hier beträgt die Pixelgröße wie in der ursprünglichen Aufnahme  $0,332 \text{ nm/Pixel}$ , die Intensitätsskala verläuft zwischen  $3,95 \times 10^6 \text{ counts}$  und  $4,6 \times 10^6 \text{ counts}$ . In den beiden weiteren Bildern wird die Mittelung über mehrere Pixel durch die reduzierte Schärfe deutlich, da die Pixelgrößen hier künstlich mit  $1 \text{ nm/Pixel}$  auf das  $3^2$ -fache bzw. mit  $3,32 \text{ nm/Pixel}$  auf das  $10^2$ -fache der ursprünglichen Maße vergrößert wurden. Des Weiteren fällt beim Vergleich der Intensitätsskalen auf, dass sich die minimale und die maximale Bildintensität einander zunächst leicht, dann deutlich annähern. Durch die Mittelung werden besonders helle und besonders dunkle Pixelintensitäten, die durch die elektronische Signal-Verarbeitung auch fehlerbehaftet sein können, durch die Intensitäten umliegender Bildpunkte ausgeglichen. Eine Mittelung über mehrere Pixel, ohne die Bildschärfe zu sehr zu beeinträchtigen, kann also hilfreich sein und auch die bei der Auswertung mittels Bildverarbeitungs-Werkzeugen aufzuwendende Rechenzeit deutlich reduzieren.

**Abbildung 7.2:** Die Mittelung der Bildintensität über größere Bereiche als die reale Pixelgröße ändert die bestimmte Konzentration nicht außerhalb der Standardabweichung (beides vertikal im Bild ermittelt).

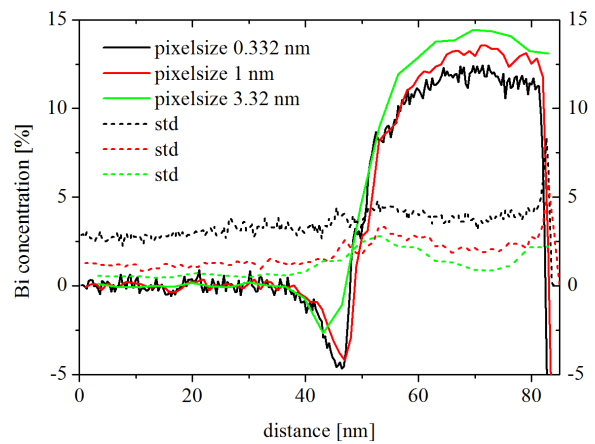


Abbildung 7.2 zeigt die resultierenden Konzentrationsverläufe für die verschiedenen Mittelungen in schwarz, rot und grün für zunehmend größere Mittelungsbereiche. Ebenfalls gezeigt ist gestrichelt in jeweils gleicher Farbe die jeweils zugehörige Standardabweichung *std*. Entsprechend der Aufnahme ist auch hier die Wachstumsrichtung nach rechts orientiert. Alle gezeigten Werte für Konzentration und *std* sind vertikal durch die Aufnahme gemittelt. Links im Plot beträgt die Bi-Konzentration im vertikalen Mittel  $x = 0\%$ , bis sich bei etwa 35 nm ein Verspannungskontrast zeigt und die Konzentration zu negativen Werten hin, hier bis  $x = -5\%$ , zu verschieben scheint. Um diesen Effekt berücksichtigen zu können und auch innerhalb des reinen GaAs-Materials eine durchschnittliche Konzentration von  $x = 0\%$  zu erreichen, wird zur Auswertung die Referenzintensität der simulierten C-T-Matrix stets zu negativen Werten hin extrapoliert.

Die Konzentration steigt dann im  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Material auf etwa  $x = 12\%$  an für die native Pixelgröße, auf etwa  $x = 13\%$  und  $x = 14\%$  für die Mittelung über 1 nm und 3,32 nm. Gleichzeitig erscheinen die Konzentrationsverläufe durch die größere Intensitätsmittelung geglättet, was sich auch in einer Reduktion der Standardabweichung bemerkbar macht. Die Pixelgröße über 3,32 nm führt hier darüber hinaus zu einem reduzierten Einfluss des Verspannungskontrasts, so dass die scheinbare negative Konzentration nur bis  $-2\%$  reicht. Dies variiert jedoch mit der Lage der Pixel im Bild relativ zu diesem Kontrast.

Es kann festgehalten werden, dass die erreichten Konzentrationen in jedem Fall in der Nähe des nominellen Werts liegen, definitiv im Rahmen der ermittelten Standardabweichung. So weist die ohne Mittelung bestimmte Konzentration eine Standardabweichung von etwa 3 % (Absolutkonzentration) innerhalb des reinen GaAs-Materials auf. Diese wird durch die größeren Mittelungsbereiche mehr und mehr verringert zu unter 2 % bei 1 nm/Pixel und 1 % bei 3,32 nm/Pixel. Im gemischten Material liegt sie in allen Fällen um etwa 1 % höher.

Besonders an den Stellen in der HAADF-Aufnahme, wo sich der Kontrast stark ändert, treten teilweise deutliche Maxima in der Standardabweichung auf. Der langsame Anstieg der Konzentration an der Grenzfläche vom GaAs zum  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Material kann mit strukturellen Eigenschaften der Probe wie Konzentrations-Gradienten und Grenzflächen-Rauigkeiten zusammenhängen oder evtl. mit einer Aufweitung des Elektronenstrahls in der Probe.

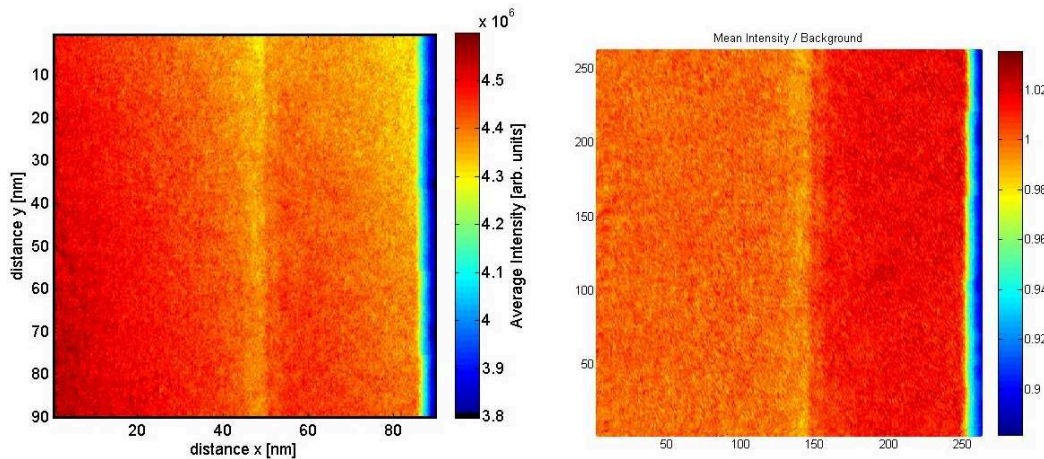
Die Abweichungen der verschiedenen Mittelungen in ihrer erreichten Maximalkonzentration liegen noch innerhalb der Standardabweichung. Am nächsten an der nominellen<sup>2</sup> Bi-Konzentration liegt die Auswertung mit einer Mittelung über die native Pixelgröße.<sup>3</sup> Auch um keine künstliche Unschärfe in den ausgewerteten Aufnahmen zu verursachen und unter Umständen enthaltene Inhomogenitäten darin zu verlieren wird im Folgenden meist gar nicht oder nur über sehr kleine Bereiche gemittelt. Die einzelnen Schritte dieser Auswertung sollen anhand der vorliegenden Aufnahme mit einfacher  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht noch genauer beleuchtet werden.

<sup>2</sup>Nominelle Konzentrationswerte waren mittels HRXRD bestimmt worden.

<sup>3</sup>Bemerkenswert ist der Größenunterschied der experimentell bedingten Mittelungen: der Strahldurchmesser in einem Röntgendiffraktometer ist von der Größenordnung mm, so dass Variationen der Schichtdicke und Konzentration auch über einen solchen Bereich der Probe weg gemittelt werden.

### 7.1.2 Verwendung des oberen ADF-Detektors

Anhand der Probe #R1914 sollen exemplarisch alle Einzelschritte der Evaluation von Probendicke und Konzentrationsverteilung beschrieben werden. Dies erfolgt nun ausführlich für die Aufnahme auf dem oberen ADF-Detektor bei den Einstellungen für *Brightness* 3535, *Contrast* 958 und *dwell time* von 80  $\mu\text{s}$ . Für den unteren ADF-Detektor und in den weiteren Abschnitten über die anderen Materialien werden die Zwischenschritte der besseren Übersichtlichkeit wegen verkürzt dargestellt. Dazu wird nun sinnvollerweise wieder der Bereich der Abbildung 7.1 gewählt. Dieser auch in Abbildung 7.3(a) gezeigte Ausschnitt misst eine Kantenlänge von circa 90 nm und ist ausgerichtet. An das GaAs-Material links im Bild schließt sich das gemischte  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Material an, ganz rechts im Bild ist noch die ursprüngliche Oberfläche der Schicht am Übergang zum Klebspalt erkennbar.



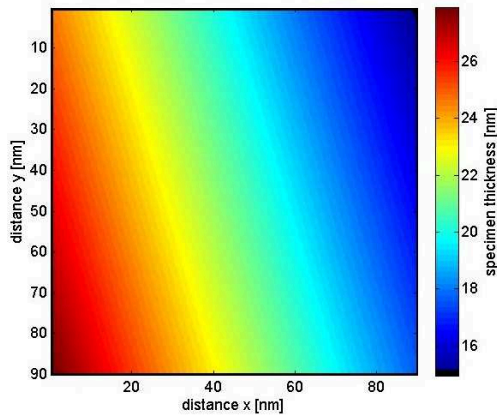
(a) Gemessene Bildintensität (mit x- und y-Achse in nm). (b) Normiert auf Probendickenverlauf (mit x- und y-Achse in Pixeln).

**Abbildung 7.3:** Zur Auswertung der HAADF-Aufnahme der Probe #R1914 sind hier die ersten Schritte gezeigt: die mit dem oberen ADF-Detektor gemessene Bildintensität nach dem Import der HAADF-Aufnahme in MATLAB in Abbildung 7.3(a) und die Intensität bereinigt um die darin enthaltene Probendickenvariation in Abbildung 7.3(b).

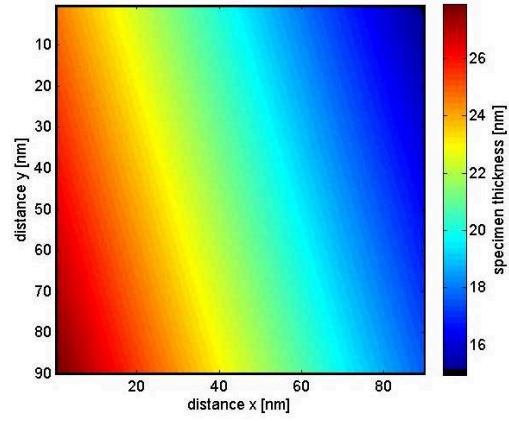
Nach dem Import der Aufnahme zeigt Abbildung 7.3(a) die Intensität in Falschfarben mit entsprechender Intensitätsskala. Diese wird nicht über größere Bereiche gemittelt, damit keine Variationen der Intensität in der Unschärfe verloren gehen. In diesem Bild wird anschließend ein möglichst ungestörter Bereich bekannter Komposition markiert. Dies erfolgt in einem etwa 30 nm breiten Rechteck an der linken Bildkante im Bereich des GaAs und der dort detektierte Intensitätsverlauf kann als Referenz für den Dickenverlauf der Probe dienen. Dieser Verlauf wird über den Bereich unbekannter Komposition hinweg extrapoliert, bzw. bei Schichten zwischen Barrieren bekannter Komposition interpoliert.



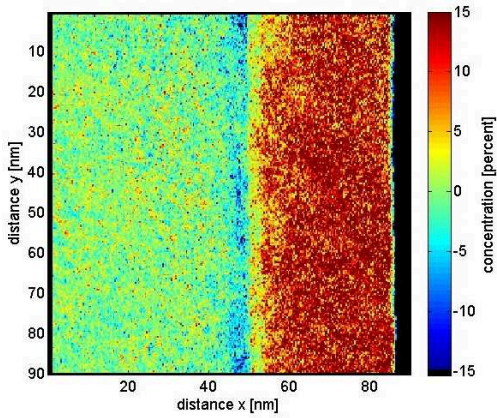
Wird die gemessene Intensität normiert auf den Intensitätsverlauf, der sich aus der Variation der Probendicke ergibt, erscheint sie in Abbildung 7.3(b) um diese Probendickenvariation bereinigt, so dass bereits hier aus den Schwankungen in der Intensität auf solche der Komposition geschlossen werden kann. Die zugrunde liegende Intensität, die anhand des GaAs-Referenzbereichs der Probendicke zugeordnet wurde, wird in einem Zwischenschritt auf die einfallende Strahlintensität des verwendeten Detektors normiert, welche mit dem bereits beschriebenen Verfahren (Abschnitt 3.3) aus einem Detektorscan bestimmt wird (hier zu  $11,5 \times 10^6$  counts). Die so normierte Intensität kann mit der entsprechenden C-T-Matrix als Referenz verglichen werden. Für die Konzentration von  $C = 0\%$ , also reines GaAs, wird die normierte Intensität in jedem Pixel mit dem dickenabhängigen Intensitätsverlauf verglichen und so die dort vorliegende Probendicke ermittelt.



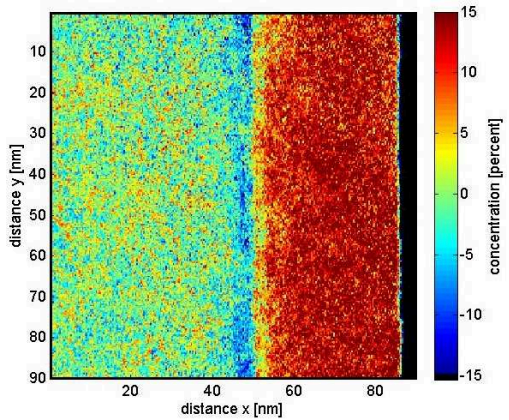
(a) Dickenkarte in VCA.



(b) Dickenkarte mit SDs.



(c) Konzentrationskarte in VCA.



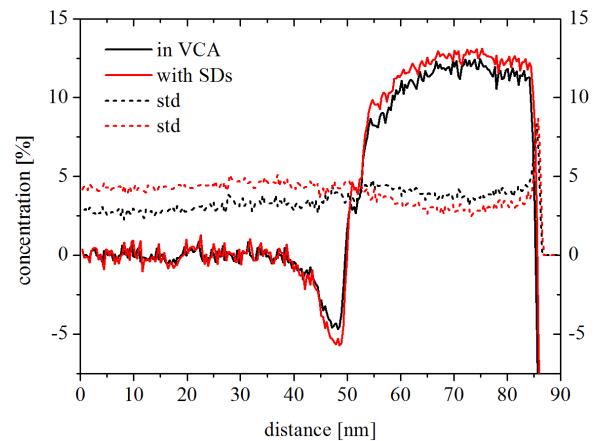
(d) Konzentrationskarte mit SDs.

**Abbildung 7.4:** Die weiteren Schritte bei der Auswertung der Probe #R1914 mittels oberem ADF-Detektor sind die Zuordnung der Hintergrund-Intensität zur Probendicke und die Interpretation der restlichen Intensitäts-Variationen als Konzentrationsschwankungen.

Ergebnis dieses Verfahrens sind die *Karten* der Probendicke in Abbildung 7.4(a) und Abbildung 7.4(b), wobei nur im zweiten Fall rechnerisch eine Relaxation auf atomarer Ebene zugelassen wurde. Beide Fälle unterscheiden sich, wie zu erwarten, nicht und ihre Probendicke verläuft jeweils zwischen 15 nm und 27 nm, da für diesen Schritt lediglich mit der simulierten Intensität reinen GaAs-Materials verglichen wird, worin SDs und eine von ihnen verursachte Huang-Streuung keine Rolle spielen.

Erst die daran anschließende Zuordnung der normierten experimentellen Bildintensität entlang der bestimmten Probendicke  $T$  zu einer passenden Konzentration  $C$  in der  $C$ - $T$ -Matrix erbringt für die beiden Fälle unterschiedliche Resultate. Gezeigt sind die entsprechenden *Konzentrationskarten* in Abbildung 7.4(c) für den Fall der VCA und in Abbildung 7.4(d) inklusive der SDs. Qualitativ unterscheiden sich beide nicht voneinander. Sie zeigen im Bereich des GaAs eine Konzentration, die statistisch leicht um 0 % herum schwankt und zum  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Material hin zuerst den Verspannungskontrast als negative Konzentration interpretiert, bevor dann der Anstieg auf die Bi-Konzentration der Schicht erfolgt. Entlang der Grenzfläche ist in beiden Konzentrationskarten außerdem ein etwa 3 nm breiter Bereich eines Zwischenniveaus zu erkennen, der entweder noch deutlich vom Verspannungskontrast beeinflusst wird oder durch einen zu Beginn des Schichtwachstums mangelnden Einbau von Bi herrührt. Da für dieses neuartige Materialsystem noch keine Einbauuntersuchungen vorliegen, ist unklar, welche Dicke die Bi-haltige Schicht nach Wachstum haben sollte und wo in der Probe das begonnene Schichtwachstum zu erkennen ist. So kann nur spekuliert werden, ob hier ein verzögertes Wachstum des  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Materials vorliegt.

**Abbildung 7.5:** Die Auswertung der Abbildung der #R1914 mittels oberem ADF-Detektor ergibt beim Vergleich mit Simulationen mit und ohne SDs die beiden gezeigten Profile mit zugehörigen Standardabweichungen.



In Abbildung 7.5 ist der Konzentrationsverlauf der Probe #R1914 für die beiden Auswertungen in VCA und mit SDs gezeigt. In der Näherung der VCA werden die Kontraste aufgrund von Verspannung und Konzentration mit einer geringeren Konzentrationsänderung verknüpft als bei Berücksichtigung der SDs. Das eben beschriebene Zwischenniveau liegt bei einem Bi-Gehalt von etwa 3 % bis 4 %, die  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht enthält nach VCA 8 % bis 12 % Bi bzw. mit SDs 9 % bis 13 % Bi. Zwischen dem Ansatz der  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht und



dem maximalen Bi-Gehalt der Schicht liegt eine Distanz von etwa 20 nm, was  $\frac{2}{3}$  der gesamten Schichtdicke an dieser Stelle entspricht. Die Standardabweichung der vertikal ermittelten Durchschnitts-Konzentration liegt vergleichsweise hoch zwischen 3 % und 4 %.

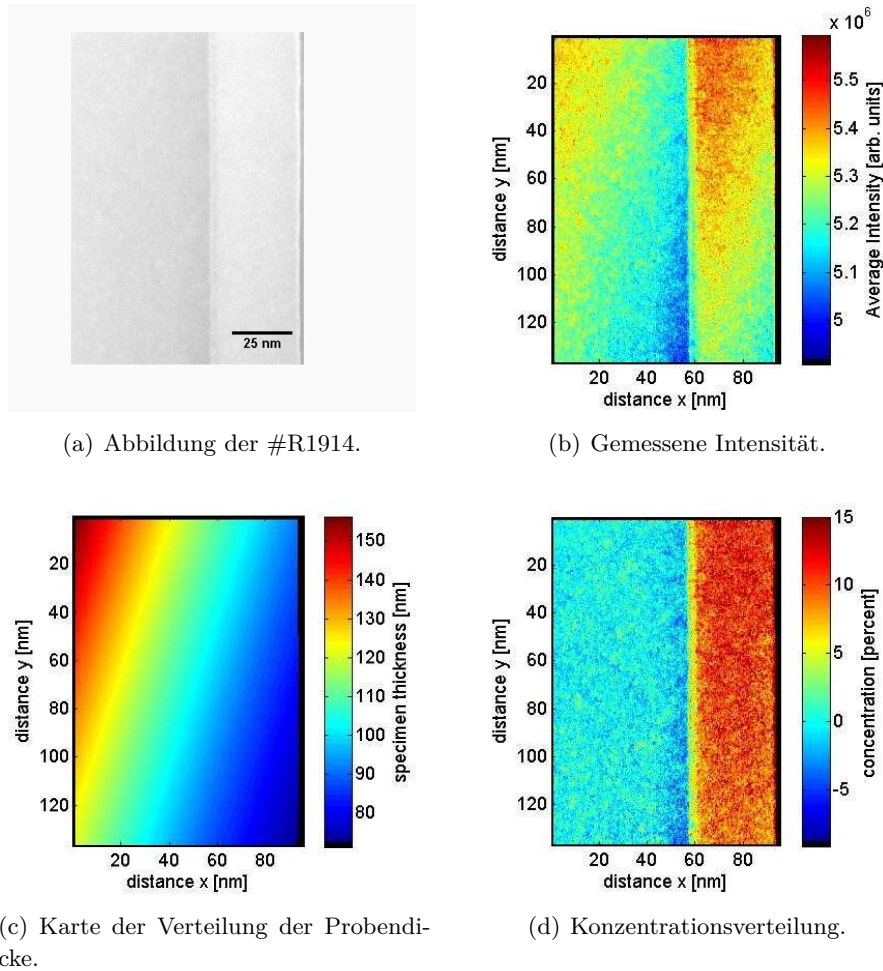
Basierend auf den Simulationen war zu erwarten, dass die SDs dieses Materialsystems für die verwendeten Winkelbereiche nur geringen Einfluss auf die HAADF-Intensität haben. Hier konnte quasi kein signifikanter Unterschied in der ermittelten Konzentration festgestellt werden, da die berechneten Konzentrationskurven zu dicht beieinander verlaufen. Die Stärke der Methode liegt hier in der Möglichkeit überhaupt solche Gradienten auf einer nm-Skala aufzudecken.

### 7.1.3 Abbildung mit dem unteren ADF-Detektor

Eine andere Stelle der gleichen Probe #R1914 wurde auch mit dem unteren ADF-Detektor abgebildet. Hierfür wird am unkorrigierten JEM2200FS üblicherweise eine Kameralänge  $CL = 8\text{ cm}$  gewählt, so dass der Winkelbereich von etwa 27 mrad bis 73 mrad abgedeckt ist. Die weiteren Einstellungen waren außerdem *Brightness* 3645 und *Contrast* 1139, der Konvergenzwinkel  $\alpha$  beträgt weiterhin 15,9 mrad und die *dwell time* lag bei 80  $\mu\text{s}$ . Einen adäquaten Ausschnitt der ADF-Aufnahme zeigt Abbildung 7.6(a) mit einer Größe von etwa 130 nm mal 90 nm. Erneut ist Wachstumsrichtung nach rechts orientiert, links sind noch etwa 55 nm des GaAs-Materials gezeigt, daran schließt das gemischte  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Material an. Der Übergang auf die höhere Intensität hin ist gekennzeichnet durch einen verstärkten Kontrast, der erneut durch die teilweise Relaxation der verspannt gewachsenen Schicht verursacht wird. Der Effekt fällt hier aber weniger intensiv aus, was mit einer in Strahlrichtung deutlich dickeren Probe oder mit dem eingestellten Winkelbereich zu tun haben kann [140].

Die in Falschfarben dargestellte gemessene Intensität zeigt Abbildung 7.6(b) zusammen mit der entsprechenden Intensitätsskala von  $4,9 \times 10^6$  counts bis  $5,6 \times 10^6$  counts. Auf eine größere Mittelung der Intensität wird im Folgenden verzichtet. Auch in der farbigen Darstellung ist das Zwischen-Intensitätsniveau entlang der Grenzfläche erkennbar, das bereits in der Abbildung auf dem oberen ADF-Detektor beobachtet werden konnte, und hier ist nun zusätzlich noch eine stärkere Intensität oberhalb der  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht erkennbar.

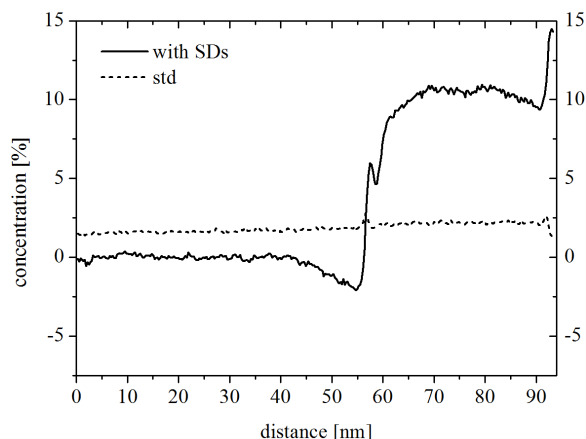
Wie bereits zuvor detaillierter beschrieben, wird in dieser Abbildung ein Referenzbereich bekannter Komposition, zur Bestimmung der Probendicke über die gesamte Aufnahme hinweg, markiert. Aus dem Vergleich der extrapolierten Referenz-Intensität, normiert auf die einfallende Strahlintensität aus dem zugehörigen Detektorscan, mit den Simulationsergebnissen in der C-T-Matrix resultiert die Probendickenkarte in Abbildung 7.6(c). Hier liegt die Probendicke demnach etwa zwischen 70 nm und 155 nm. Der Intensitätsverlauf, der durch diese Dickenvariation verursacht wird, ist in der Konzentrationskarte Abbildung 7.6(d) nicht mehr zu beobachten. Der gesamte linke Bereich der Aufnahme zeigt hier eine meist homogene Konzentration um die 0 % und zur  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht hin eine geringe negative Konzentration als Artefakt verursacht durch Verspannung.



**Abbildung 7.6:** Mittels unterem ADF-Detektor gemessene  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Probe #R1914 und ausgewertete Verteilungen von Probendicke und Bi-Konzentration. Verglichen wurde mit der Simulation unter Berücksichtigung der relativ kleinen SDs in diesem Material.

Deutlich erkennbar ist in Abbildung 7.6(d) eine Zwischenschicht mit einer Bi-Konzentration von circa 6 %, bevor sie auf das Niveau der Schicht von 11 % ansteigt. Die Werte sind leicht der Abbildung 7.7 zu entnehmen, wonach die Standardabweichung vergleichsweise konstant bei 2 % (der Absolutkonzentration) liegt. Zur Oberfläche der Schicht hin steigt die Konzentration an Bi noch einmal deutlich an, so dass in Abbildung 7.7 fast 15 % als Ergebnis der vertikalen Mittelung angegeben sind. Die Zwischenschicht sowie die erhöhte Bi-Konzentration an der Probenoberfläche sprechen für einen verzögerten Einbau, eine Verschleppung des Bi während des Wachstums und ein Verhalten ähnlich wie der *Surfactant*<sup>4</sup> Sb[141].

<sup>4</sup>Diese Atomsorten wirken als *surface active agent*, also grenzflächenaktive Substanz, auf den Wachstumsprozess ein.



**Abbildung 7.7:** Die Auswertung der Abbildung der #R1914 mittels unterem ADF-Detektor ergibt beim Vergleich mit Simulationen mit SDs das gezeigte Profil mit zugehöriger Standardabweichung.

Zur Quantifizierung von Bi in GaAs ist noch Folgendes anzumerken. Durch die sorgfältige Durchführung der einzelnen Evaluations-Schritte, wie von LeBeau [15] und Rosenauer [124] vorgeschlagen und in den Abschnitten 3.1 ff. beschrieben, können aus der experimentellen Bildintensität ortsabhängige Informationen über Probendicke und Zusammensetzung gewonnen werden. Bemerkenswert ist bei den hier gezeigten Auswertungen, dass sie in völlig unterschiedlichen Dickenbereichen stattfanden. Während die Aufnahme mittels oberem ADF-Detektor eine Probendicke von circa 20 nm ergab, betrug sie an der Stelle der Aufnahme mittels unterem ADF-Detektor circa 70 nm bis 150 nm. Trotz dieses Unterschieds ist in beiden Fällen die einwandfreie Quantifizierung der Bi-Konzentration möglich. Die im Abschnitt 5.3 aus Simulationen ermittelte Abhängigkeit des ADF-Kontrasts Bi-haltiger Materialien von der Probendicke legte bereits nahe, dass die Probendicke nahezu keinen Einfluss hat, so dass der Kontrast einer Konzentration bei den genannten Dicken quasi gleich ist.

Hier konnten nun verschiedene Schichten des Bi-haltigen Materials identifiziert und eine gute Übereinstimmung mit dem aus HRXRD-Messungen bestimmten Bi-Gehalt von 11,5 % erzielt werden. Nun soll für die Quantifizierung der kleineren Elemente B und N geprüft werden, ob die gleiche Zuverlässigkeit erreicht werden kann.

## 7.2 B-Konzentration in $(B_xGa_{1-x})As$

Zur orts aufgelösten Quantifizierung des B-Gehalts in GaAs dienen im Folgenden Aufnahmen der Probe #15556. Sie wurde mittels MOVPE hergestellt, siehe dazu Abschnitt 2.1.2, und enthält praktischerweise eine Reihe von  $(B_xGa_{1-x})As$ -Schichten verschiedener Konzentrationen. Die anhand von vorherigen Testschichten für die Wachstumstemperatur von 575 °C eingestellten Parameter wurden in diesem MQW bei gleicher Temperatur übernommen, so dass die mittels Röntgendiffraktometrie ermittelten Konzentrationen erhalten bleiben. Nominell enthalten die hier relevanten Schichten in der Reihenfolge des Wachstums demnach

etwa 3 %, 1 % und 2 % B in GaAs. Diese dienen wieder als Vergleichswerte für die Resultate der HAADF-STEM-Methode.

Die Probe wurde mit dem unteren ADF-Detektor und dessen Standard-Einstellungen aufgenommen. Diese waren bei einer Auflösung von  $512^2$  Pixeln zu je 0,91 nm: *Brightness* 3645, *Contrast* 1139 und eine *dwell time* von 80  $\mu$ s. Bei leicht unterschiedlichen Parametern wurde der entsprechende Detektorscan durchgeführt, anhand dessen die Hintergrund-Intensität  $I_{offset}$  zu  $3,84 \times 10^6$  counts bestimmt werden konnte und die durchschnittliche Strahlintensität  $I_{beam}$  zu  $10,41 \times 10^6$  counts.

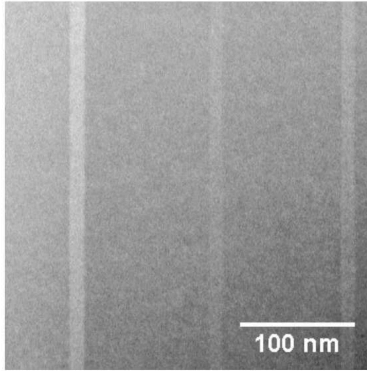
Die Aufnahme der drei Schichten mit 3 %, 1 % und 2 % B in GaAs zeigt Abbildung 7.8(a) mit einer Intensität zwischen  $5,3 \times 10^6$  counts und  $6,0 \times 10^6$  counts. Hier wird der qualitative Zusammenhang deutlich zwischen höherem Kontrast gegenüber GaAs (und dabei größer als 1) und höherem nominellen B-Gehalt der Schicht. Der B-haltige QW, der im Vergleich zu reinem GaAs eine niedrigere Durchschnitts-Kernladungszahl  $Z$  hat, wird hier tatsächlich mit einer höheren Intensität gemessen, was dem klassischen Begriff des *Z-Kontrasts* widerspricht. Innerhalb des gemischten QW-Materials wäre bei Vernachlässigung der SDs der gegenüber GaAs helle Kontrast nur durch eine negative B-Konzentration erklärbar.

Trotz der geringen Änderung der Parameter lässt sich eine Vergleichbarkeit gewährleisten, indem der Unterschied der verwendeten *Brightness*-Einstellungen korrigiert wird. Zur Evaluation der Bildintensitäten wurden diese um einen Betrag von  $1 \times 10^6$  counts reduziert. Es erfolgte keine prozentuale Korrektur jeder Pixelintensität, sondern eine Verschiebung der gesamten vorliegenden Intensitäts-Skala um den genannten Betrag, da die *Brightness*-Einstellung entsprechend der Variation einer Vorspannung in der Verstärker-Elektronik die Zahl der counts einer Abbildung nach oben oder unten verschiebt.

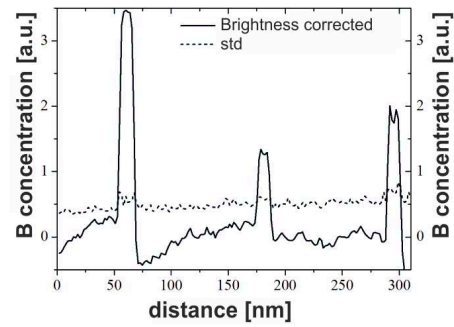
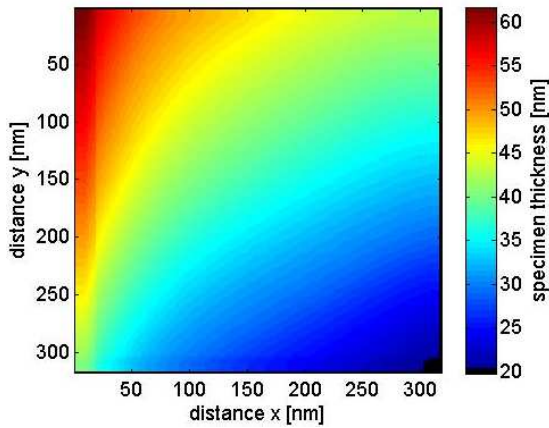
Quantitativ ergibt sich das Konzentrationsprofil in Abbildung 7.8(b). Hierin entsprechen die evaluierten Konzentrationen der drei Schichten sehr gut den nominellen Konzentrationen, die beim Schicht-Wachstum angestrebt waren. Dabei tritt über den gesamten untersuchten Probenbereich eine Standardabweichung von etwa 0,5 % auf, was für eine gleichmäßige Probenqualität, sowie einen homogenen Einbau des B in den Verbindungshalbleiter spricht, da die statistischen Schwankungen innerhalb der Schichten nicht größer sind als in den GaAs-Barrieren.

Die Probendicke, die anhand der reinen GaAs-Bereiche bestimmt wurde, liegt wie in Abbildung 7.8(c) gezeigt zwischen 20 nm und 60 nm. In der Konzentrationskarte in Abbildung 7.8(d) wird neben dem bereits beschriebenen inhomogenen Zusatzkontrast über der gesamten Abbildung vor allem der Verspannungskontrast aus der Relaxation der hier am stärksten verspannten, nominell 3 %igen QW-Schicht erkennbar.

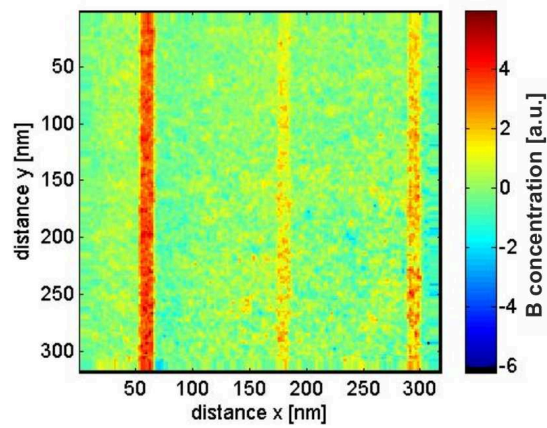
Die Tatsache, dass die gezeigten Auswertungen nicht vollständig quantitativ oder erst nach einer Anpassung der experimentellen Intensitäten zu den erwarteten Konzentrationen führen, deutet auf eine fehlerhafte Bestimmung der Probendicke hin. Aufgrund der starken Abhängigkeit des ADF-Kontrasts im vorliegenden Materialsystem von der Dicke des Materials liegt diese Vermutung nahe. Allein aus der Unterschätzung um rund 40 nm, die für GaAs



(a) Aufnahme der Probe #15556.


(b) Konzentrationsprofil nach Anpassung der *Brightness*.


(c) Probendickenkarte.



(d) Konzentrationskarte.

**Abbildung 7.8:** Auswertung der drei B-haltigen Schichten der Probe #15556 anhand einer Abbildung, aufgenommen auf dem unteren ADF-Detektor. Die Quantifizierung erreicht die korrekten Konzentrationen von etwa 3 %, 1,5 % und 2 %, quantitativ durch eine Anpassung der *Brightness* in der experimentellen Intensität.

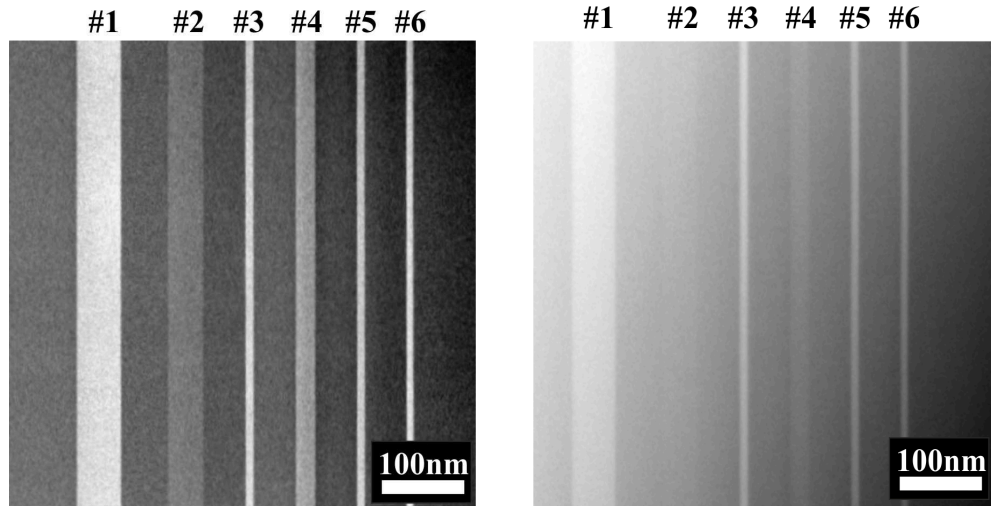
im vorherigen Abschnitt 6.3 gefunden wurde, kann diese Diskrepanz jedoch nicht erklärt werden. Die hier vorliegende Fehleinschätzung ist gravierender. Worin die genaue Ursache für die Abweichung zwischen Experiment und Simulation liegt, bleibt abschließend zu klären. Realistisch ist durchaus eine im Experiment leicht suboptimale Ausrichtung des Elektronenstrahls relativ zum ADF-Detektor. Dies verändert drastisch den effektiven Winkelbereich und die zugehörige Sensitivität.

Dennoch wird hier, insbesondere durch Abbildung 7.8(d), ein großer Vorteil dieser Methode ersichtlich. Die Aufnahme deckt einen quadratischen Probenbereich von mehr als 300 nm Kantenlänge ab und zeigt somit eine sehr gute Übersicht der vorliegenden Probe. Bei einer

stärker vergrößerten Aufnahme einer der QW-Schichten könnte einerseits die großflächige Inhomogenität der Probe fälschlicherweise als Inhomogenität der Konzentration des Schichtmaterials interpretiert werden. Andererseits kann der untersuchte Bereich bei geringerer Übersichtlichkeit eventuell tatsächlich vorliegende Konzentrations-Schwankungen innerhalb der Schicht verfehlen und somit gar nicht erkennen oder aber davon dominiert sein und diese völlig falsch interpretieren. Derart Risiken bestehen bei der hier vorliegenden Aufnahmengröße nicht, von der bei einer Pixelgröße von etwa 1 nm natürlich keine Informationen auf atomarer Skala zu erwarten sind. Qualitativ kann der mit wachsender B-Konzentration zunehmende helle Kontrast belegt und erklärt werden.

### 7.3 N-Konzentration in $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$

Als weiteres und letztes „Fremdatom“ in einem binären III/V-Verbindungshalbleiter sollen verschiedene Konzentrationen von N und seine Wirkung auf die ADF-Intensität betrachtet und quantifiziert werden. Die Ergebnisse der Simulationen in Kapitel 5 zeigten für das gemischte  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Materialsystem den größten Einfluss dieser atomaren Spezies auf die Kristallstruktur und die daran gestreute Intensität. Dieser Einfluss soll nun anhand von N-haltigen Schichten verschiedener Kompositionen überprüft werden.



(a) HAADF-Abbildung im Winkelbereich des unteren ADF-Detektors.

(b) HAADF-Abbildung im Winkelbereich des oberen ADF-Detektors.

**Abbildung 7.9:** Mittels HAADF-STEM-Methode erhaltene Abbildungen der Probe #14331, aufgenommen mit beiden ADF-Detektoren bei jeweils typischen Einstellungen für Kameralänge, *Contrast* und *Brightness*. Besonderes Augenmerk gilt den  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Schichten #4 und #2, die gegenüber den GaAs-Barrieren einen hellen Kontrast aufweisen.

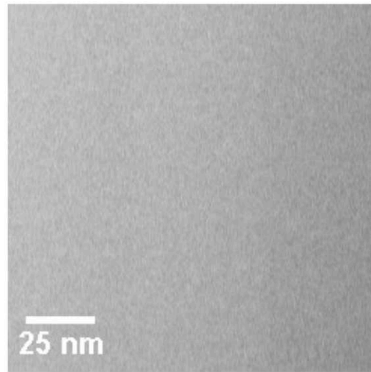
Dazu sollen nun geeignete Aufnahmen der Probe #14331 herangezogen werden, die auf Basis von GaAs mehrere Schichten  $(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  und auch das hier relevante  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  in zwei verschiedenen Konzentrationen enthält. In Abbildung 7.9 sind zwei Aufnahmen der Probe #14331 gezeigt, die bei den üblichen Einstellungen mit den beiden ADF-Detektoren des unkorrigierten JEM2200FS aufgenommen wurden. In beiden Aufnahmen sind insgesamt sechs verschiedene Schichten erkennbar, die alle einen hellen Kontrast gegenüber den dunklen GaAs-Barrieren aufweisen. Bei den Schichten #1, #3, #5 und #6 kann von Z-Kontrast gesprochen werden, da hier verschiedene Anteile von In, teilweise zusätzlich zu N, eingebaut sind, so dass der Wert der durchschnittlichen Kernladungszahl Z hier höher ist als der in GaAs. Hingegen ist dieser Wert in den ebenfalls hellen Schichten #2 und #4 reduziert, da hier lediglich N in GaAs eingebaut wurde. Schicht #4 zeigt einen noch helleren Kontrast als Schicht #2, was einhergeht mit den nominellen Konzentrationen von 0,7 % N in Schicht #2 und 3,5 % N in Schicht #4. Mittels unterem ADF-Detektor wurde Abbildung 7.9(a) aufgenommen bei *Brightness* 3645 und *Contrast* 1139 und einer *dwell time* von 80  $\mu\text{s}$  pro Pixel. Die Auflösung beträgt  $512^2$  Bildpunkte mit einer Größe von jeweils 1,4 nm. Zwischen  $5,5 \times 10^6$  counts und  $6,25 \times 10^6$  counts liegt der Intensitätsbereich der Abbildung.

Mit dem oberen ADF-Detektor konnte die Aufnahme in Abbildung 7.9(b) angefertigt werden. Auch hier lagen mit *Brightness* 3535 und *Contrast* 958 die üblichen Einstellungen vor. Die insgesamt  $1024^2$  Pixel der Aufnahme haben jeweils eine Größe von 0,53 nm. Die *dwell time* von 40  $\mu\text{s}$  resultiert in einer angezeigten Intensität zwischen  $2,6 \times 10^6$  counts und  $3,3 \times 10^6$  counts. Im zugehörigen Detektorscan, bei gleichen Einstellungen für *Brightness*, *Contrast* und *dwell time* aufgenommen, liegen  $I_{\text{offset}}$  bei  $1,84 \times 10^6$  counts und  $I_{\text{beam}}$  bei  $5,31 \times 10^6$  counts.

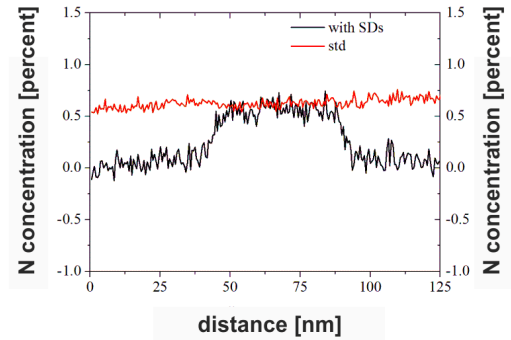
Aus der Aufnahme in Abbildung 7.9(b) werden im Folgenden zwei Ausschnitte zu je  $245^2$  Pixeln Größe betrachtet, die jeweils nur eine  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht zwischen GaAs-Barrieren zeigen. So ist die nominell 0,7 % N-haltige Schicht, obige Schicht #2, in Abbildung 7.10(a) dargestellt. Ohne eine weitere Nachbearbeitung des Bildkontrasts ist der Intensitätsunterschied zur Barriere so gering, dass er hier kaum sichtbar wird. Er weist jedoch einen leichten hellen Kontrast gegenüber GaAs auf. Die Auswertung der Konzentration in Abbildung 7.10(d) bringt durch den angehobenen N-Gehalt zentral im Bild sogar deutlich die Lage der etwa 40 nm breiten Schicht hervor, die zugehörige Probendicke liegt bei 170 nm bis 220 nm.

Die in Abbildung 7.10(d) statistisch schwankende N-Konzentration der einzelnen Bildpunkte wird durch die vertikale Ermittlung der durchschnittlichen Konzentration repräsentativer. Die Bereiche der GaAs-Barrieren links und rechts im Bild ergeben im Profil der Abbildung 7.10(b) eine bei 0 % N liegende Konzentration und dazwischen einen N-Gehalt von 0,5 % bis 0,7 % im Bereich der  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht. Das Profil liegt zwar innerhalb einer Standardabweichung von knapp über  $\pm 0,5$  %, erreicht im Bereich der Schicht dennoch sehr gut das Niveau der nominellen Konzentration. Darüber hinaus ist der durchschnittliche N-Gehalt über die gesamte Breite der Schicht sehr konstant und die Standardabweichung innerhalb der Schicht nicht größer als im GaAs-Material.

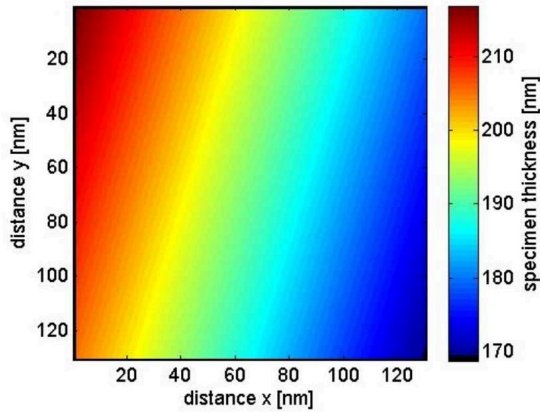




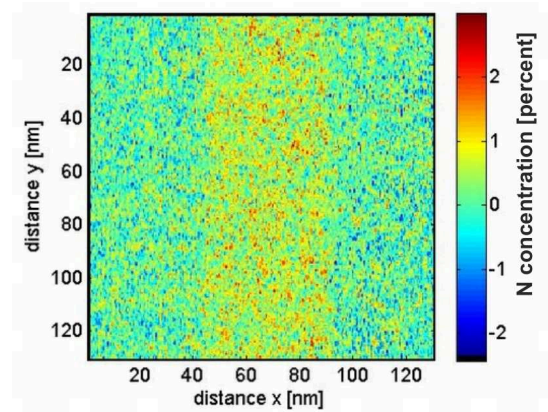
(a) Schicht #2 mit nominell 0,7 % N.



(b) Konzentrationsprofil.



(c) Probendickenkarte.



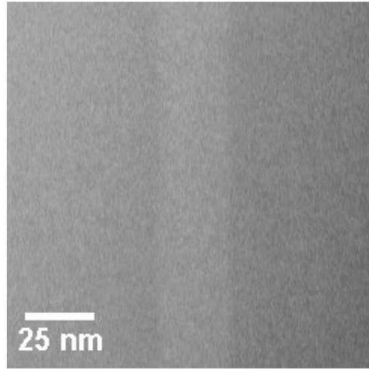
(d) Konzentrationskarte.

**Abbildung 7.10:** Die Auswertung der Schicht #2 der Probe #14331 mit nominell 0,7 % N.

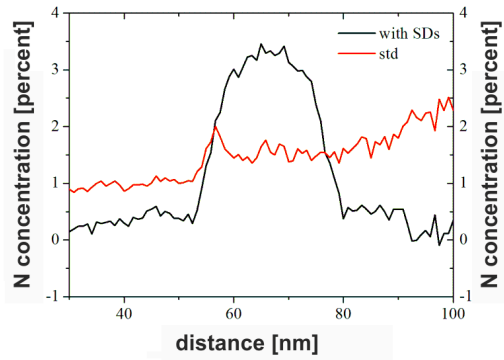
Die weitere N-haltige QW-Schicht #4 mit einer Konzentration von nominell 3,5 % ist durch seinen helleren Kontrast schon in Abbildung 7.11(a) deutlich erkennbar, was zu den Erwartungen an eine Schicht höherer N-Konzentration passt. Die ausgewertete Probendicke liegt zwischen 145 nm und 190 nm, gezeigt in der Probendickenkarte in Abbildung 7.11(c), und die zugehörige Verteilung der N-Konzentration, statistisch schwankend zwischen  $-3\%$  und  $4,5\%$ , ist gezeigt in Abbildung 7.11(d). Hierin hebt sich die gefundene Konzentration des QW-Materials deutlich von den Barrieren ab, so dass seine Schichtdicke hier zu etwa 25 nm bestimmt werden kann. Die sichtbaren Grenzflächen unterhalb (links) und oberhalb (rechts) der Schicht verlaufen abrupt und unterscheiden sich nicht in ihrer Qualität, sofern man darüber auf der Skala des 120 nm langen Ausschnitts der Probe eine Aussage treffen kann.

Wird die Konzentrationskarte zu einem Profil zusammengefasst, gezeigt in Abbildung 7.11(b), wird die Durchschnitts-Konzentration beim nominell eingebauten Wert von 3,5 %

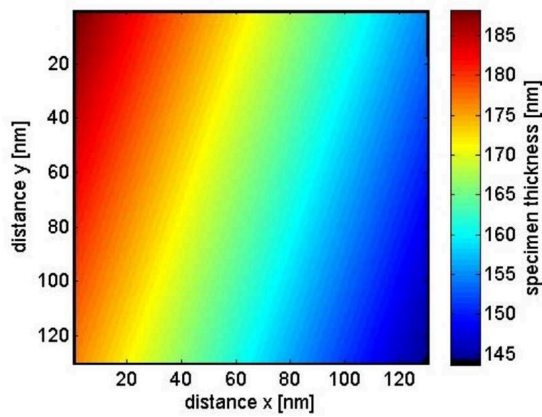




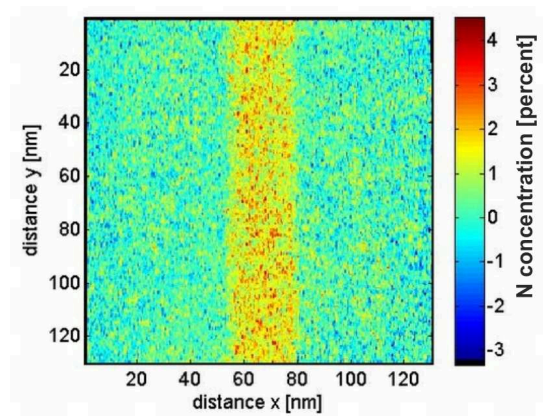
(a) HAADF-Aufnahme der QW-Schicht #4 mittels oberem ADF-Detektor.



(b) Konzentrationsprofil.



(c) Probendickenkarte.



(d) Konzentrationskarte.

**Abbildung 7.11:** Auswertung der Ga(NAs)-QW-Schicht #4 der Probe #14331 mit nominell 3,5 %.

N erkennbar. Die Längenskala des Profils ist zur besseren Darstellung gegenüber der Abbildung 7.11(d) etwas vergrößert, so dass die QW-Schicht hier breiter wirkt als in der Konzentrationskarte. Tatsächlich wird hier gut deutlich, wie sich geringe Grenzflächenrauigkeiten durch Konzentrationsgradienten an Ober- und Unterseite der Schicht zeigen. Innerhalb seiner Schichtdicke von ca. 25 nm erreicht die N-Konzentration des Ga(NAs)-Materials mit ca. 3,0 % bis 3,5 % eine recht gleichmäßige Verteilung.

## 7.4 Fazit der Konzentrationsbestimmungen

In den verschiedenen gezeigten Abbildungen lassen sich die einzelnen Pixelintensitäten der Aufnahme jeweils übersetzen in eine lokale Probendicke und eine lokale Konzentration. Sie liefern so Informationen über die 2D-Projektion in Richtung des Elektronenstrahls von 3D-

Verteilungen innerhalb des Probenmaterials. Dazu dient als Referenz jeweils eine C-T-Matrix, welche die anhand der experimentellen Parameter simulierten Intensitätswerte als Funktion der Komposition C und Probendicke T enthält.

Der Einfluss der Probendicke auf den ADF-Kontrast erwies sich für Bi-haltiges GaAs als nahezu vernachlässigbar. Der Einfluss der chemischen Komposition ist entsprechend robust gegen Änderungen oder Fehler der Probendicke, unabhängig von der Herkunft der Intensitätsänderung durch direkte Streueignisse an Bi-Atomen oder indirekt über die mit ihnen einhergehenden leicht verschobenen As-Atome und das entsprechende Dechannelling. In den gezeigten Abbildungen konnte die zweidimensionale Konzentrationsverteilung von Bi in den verschiedenen Winkelbereichen der beiden ADF-Detektoren erfolgreich bestimmt werden. Hinweise auf einen noch leicht inhomogenen Einbau des Bi in die  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht, insbesondere in Wachstumsrichtung, konnten in den Abbildungen beider Detektoren aufgedeckt werden.

Die Quantifizierung von B in  $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}/\text{GaAs}$  macht die Berücksichtigung der SDs im Kristallgitter unverzichtbar. Eine Interpretation des experimentell beobachtbaren hellen Kontrasts als B-Konzentration führt in VCA zu unrealistischen negativen Werten. Wird die Wirkung von SDs beachtet, so resultiert der helle Kontrast korrekt in positiven B-Konzentrationen und dabei baut die Quantifizierung des dickenabhängigen Kontrasts auf der zuverlässigen Bestimmung der Probendicke auf. Bereits geringe Fehler können in der anschließenden Konzentrations-Bestimmung zu deutlichen Abweichungen führen. Verschiedene nominelle Konzentrationen in den drei B-haltigen Schichten der Probe #15556 führen in der Auswertung erfolgreich zu entsprechenden Resultaten, die dem konzentrationsabhängigen Kontrast Rechnung tragen. Höhere Konzentrationen führen in den Aufnahmen zu hellerem Kontrast, was durch die Evaluation wiederum in größere B-Anteile übertragen wird. Damit dies in der gezeigten Aufnahme mittels unterem ADF-Detektor quantitativ gelingt, konnte noch nachträglich der Intensitäts-*Offset* geändert werden. Daraus ergeben sich dann die verschiedenen nominellen Konzentrationen quantitativ korrekt auf absoluter Skala.

Wie auch im B-haltigen Materialsystem wird in  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  ein heller Kontrast beobachtet. Dieser kann analog nur durch Berücksichtigung der SDs verstanden werden, die einen deutlich dominierenden Huang-Kontrast erzeugen. Die weiter vergrößerten Aufnahmen der beiden Schichten der Probe #14331 erlaubten nicht nur diese qualitative Einschätzung, sondern lieferten darüber hinaus auch zuverlässige Ergebnisse zur enthaltenen N-Konzentration. Dies kann in Anbetracht der teils starken Abhängigkeit der Kontrast-Funktion von der Probendicke auch als guter Hinweis dazu dienen, dass bereits die Bestimmung der Probendicke zuverlässig funktionierte.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Zum Abschluss der vorliegenden Dissertationsschrift soll an dieser Stelle ein Überblick über die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit gegeben werden. Daran schließt dann ein Ausblick auf kommende Aspekte der eingesetzten Methode und ihrer erzielten Resultate an.

In der Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) erlaubt insbesondere die Detektion von jenen Elektronen, die aus dem konvergenten Elektronenstrahl durch die Probe in große Winkelbereiche gestreut wurden, eine vergleichsweise intuitive Interpretation der experimentellen Intensität. Dies wird möglich durch die Verwendung eines geeigneten ringförmigen Dunkelfeld-Detektors, der die kleineren Winkelbereiche vernachlässigt. Während dort die Streuung kristalliner Proben hauptsächlich kohärent ist wird stattdessen im Bereich großer Streuwinkel die Streuung von Elektronen an Atomkernen detektiert (HAADF-Detektor). Seine Funktionsweise wurde im Abschnitt 2.4.2 im Kontext der mikroskopischen Grundlagen des Kapitels 2 detailliert beschrieben. Die Methode hat sich unter der Bezeichnung *Z-Kontrast* etabliert, da die Intensität von Atomen und Atomsäulen in hochaufgelösten Aufnahmen in erster Näherung abhängig von der Kernladungszahl  $Z$  ist. Die Beschreibung der zugrunde liegenden elastischen Streuprozesse an den hier relevanten kristallinen III/V-Verbindungshalbleitern erfolgte im Abschnitt 2.2 im Kontext der Kristallstruktur und den darin enthaltenen wichtigen Abweichungen.

Eine quantitative Auswertung des Kontrasts in HAADF-Aufnahmen basiert in der Regel auf einem Vergleich mit Ergebnissen aus Simulationen, beispielsweise mittels *Multislice*-Algorithmus innerhalb eines Programmpakets wie *STEMsim* berechnet, die die genaue Kenntnis der experimentellen Parameter erfordern. Wie in dem für diese Arbeit verwendeten unkorrigierten JEM2200FS Mikroskop zählen dazu in erster Linie der Strahlkonvergenzwinkel und der aktive Winkelbereich des verwendeten Detektors. Die beiden zur Verfügung stehenden Detektoren konnten im Abschnitt 3.3 charakterisiert werden, womit die Voraussetzungen für eine Quantifizierung auf absoluter Skala, wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, erfüllt sind. Diese direkte quantitative Interpretation der experimentellen Intensität auf der absoluten Skala, die den Simulationen intrinsisch zu eigen ist, verzichtet auf die einfachere Betrachtung relativer Intensitätsverhältnisse. Ermöglicht wird damit eine großflächige und gleichzeitig dennoch punktgenaue Bestimmung von Probendicke und Zusammensetzung. Erforderlich ist dafür aber die Kenntnis aller Faktoren, die zur gemessenen Intensität beitragen, wie die Konversionseffizienz des Detektor-Szintillators in Form einer Sensitivitätskurve zur Gewichtung der simulierten Streuintensitäten.

Für beide Detektoren des unkorrigierten JEM2200FS, den oberen mit homogenem YAG:Ce- und den unteren mit inhomogenem P-Szintillator, konnten erfolgreich Detektorscans ange-

fertigt und die zugehörigen Winkelbereiche und Sensitivitätskurven bestimmt werden. Die dafür geeigneten Einstellungen der elektronischen Signalverarbeitung sind eine *Brightness* von 3645 und ein *Contrast* von 1139 für den unteren Detektor, und *Brightness* 3535 und *Contrast* 958 für den oberen, die dann entsprechend für die HAADF-Aufnahmen übernommen wurden, um identische Abbildungsbedingungen zu gewährleisten. Die Innenwinkel der beiden Detektoren konnten für den unteren Detektor zu 24,2 mrad und für den oberen zu 43,3 mrad bestimmt werden, für eingestellte Kameralängen von 8 cm bzw. 60 cm. Die aktiven Winkelbereiche erstrecken sich dann bis 73 mrad bzw. 208 mrad. Die auf diesen Bereichen ermittelte durchschnittliche Intensität des direkten Elektronenstrahls dient zur Normierung der experimentellen Bildintensität und der im Hintergrund gefundene Intensitätswert eignet sich zur Korrektur des *Offset*. Auf diese Weise können die gemessenen Intensitäten zum Vergleich auf die absolute Skala der Simulationen gebracht werden.

Der hohe Aufwand an Rechenzeit, den die Exaktheit der Frozen-Phonon/(FP)-Näherung mit sich bringt, ist durch das unterschiedliche Ergebnis im Kontrastverhalten in Kapitel 4 gerechtfertigt. Hier wurden auch wichtigste Zwischenergebnisse des *STEMsim*-Pakets gezeigt, wie das Profil des einfallenden konvergenten Elektronenstrahls, der im unkorrigierten JEM2200FS einen Konvergenzwinkel von 15,9 mrad hat. Die sich aus der simulierten Wechselwirkung mit der Probe ergebende austretende Wellenfunktion ist über mehrere Atomsäulen-Abstände verteilt, konzentriert sich aber entsprechend der Vorstellung des *Channelling* entlang der Atomsäulen des Kristalls und ist aus diesem Grund sensitiv auf die dort eingebauten Atomsorten. Bei zunehmender Probendicke steigt neben der Intensität der Atomsäulen aber auch deutlich diejenige dazwischen. Bestimmend für die berechnete Bildintensität einer Strahlposition ist die Fouriertransformation der simulierten Wellenfunktion, deren zu großen Winkeln hin stark abnehmende Intensitätsverteilung über den Winkelbereich des jeweiligen Detektors gewichtet und integriert wird. Für jedes der simulierten Materialsysteme fasst eine C-T-Matrix die Durchschnitts-Intensität jeder Dicke und jeder Konzentration zusammen, die damit als Referenz für die auszuwertenden Intensitäten dienen kann.

Die integrierte Intensität des binären GaAs- oder GaP-Materials dient zur zuverlässigen Bestimmung der Probendicke in den HAADF-Aufnahmen und ist daher möglichst genau zu ermitteln. Signifikant beeinflusst wird sie durch die Genauigkeit der bestimmten Werte für Innen- und Außenwinkel der Detektoren. Ein relativer Fehler von bereits wenigen Prozent kann zu starken Unsicherheiten der Probendicke führen. Ebenso relevant ist die Gewichtung der Intensität durch die Sensitivitätskurve des jeweiligen Detektors. Sowohl eine leichte Elliptizität als auch eine Inhomogenität des jeweiligen Szintillators führen zu deutlichen Unterschieden in der integrierten Intensität, wie in Abschnitt 4.3 gezeigt. Ebenfalls untersucht wurde exemplarisch der Einfluss der Zahl der in die Simulation eingehenden Phononen-Konfigurationen. Dabei konvergiert das Ergebnis bereits ausreichend zwischen 4 und 8 Konfigurationen, so dass für die hier relevanten Situationen keine aufwendigeren Simulationen nötig waren.

In sämtlichen simulierten Materialsystemen, jeweils drei auf Basis von GaAs und GaP, wurde in Kapitel 5 der Einfluss statischer Atomverschiebungen (SDs) untersucht, die beim

---

Einbau einer atomaren Spezies unterschiedlicher Größe im Kristallgitter entstehen. In unmittelbarer Nähe zum eingebauten Fremdatom wurde die Größenverteilung der SDs bestimmt, die durch As in GaP bzw. durch Bi in GaAs bereits die Größe thermischer Verschiebungen von etwa 10 pm bei Raumtemperatur erreichen. Der Einbau von B- und N-Atomen hat aber enormen Einfluss auf die lokale Struktur des Materials, worin die umliegenden Atome meist um 25 pm bis 35 pm von ihrem eigentlichen Gitterplatz verschoben sind. Diese Unordnung kann durch aktualisierte Atompositionen in den Simulationen berücksichtigt werden und davon verursacht entsteht einerseits diffuse *Huang*-Streuung und es kommt andererseits zum *Dechannelling*, zwei Prozesse also, die unterschiedlich wirken in verschiedenen Bereichen von Streuwinkel und Probendicken.

So ist der Einfluss der SDs auf die Streuung und den Kontrast in  $\text{Ga}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})$  erwartungsgemäß gering, in  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$  aber bereits so deutlich, dass sich der zu erwartende ADF-Kontrast im Winkelbereich des unteren Detektors zu gleichen Teilen aus Z-Kontrast und Huang-Kontrast zusammensetzt. Während der Kontrast hier nahezu konstant über der Probendicke verläuft, deutet sich im Winkelbereich des oberen Detektors eine relevante, nicht triviale Abhängigkeit an, die bei Probendicken bis 50 nm durch Dechannelling und darüber durch zusätzliche Huang-Streuung dominiert wird. Für  $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{P}$  und  $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  ist im typischen Winkelbereich des unteren Detektors (ab ca. 27 mrad) mit fast bis zu 30 % höherer Intensität für eine Konzentration von 8 % B zu rechnen, die quasi vollständig als Huang-Kontrast erscheint. Auf dem typischen Winkelbereich des oberen Detektors (ab ca. 47 mrad) kann demnach ein Kontrast von 5 % gegenüber GaP und von 10 % gegenüber GaAs erreicht werden. Für die gemischten Materialien mit eingebauten N-Atomen sind die Effekte jeweils noch etwas stärker ausgeprägt, entsprechend der auch größer gefundenen SDs. Zum eigentlichen Verständnis von Z-Kontrast widersprüchlich erscheint dabei das Vorzeichen des Kontrasts von B- und N-haltigen Materialien, deren Kernladungszahl verringert ist, während die Intensität durch Huang-Streuung deutlich erhöht wird. Gleichzeitig verursacht sie eine starke, nicht triviale Abhängigkeit des zu erwartenden Kontrasts von der Probendicke.

Die zum Ziel dieser Arbeit gesetzte quantitative Auswertung von HAADF-Aufnahmen mit Bestimmung von Probendicke und Konzentration in Form zweidimensionaler Karten erfolgte abschließend in Kapitel 7 anhand drei verschiedener Materialsysteme auf Basis von GaAs, mit Fremdatomen des deutlich größeren Bi, sowie der deutlich kleineren Atomsorten B und N. Mittels einer  $\text{Ga}(\text{Bi}_x\text{As}_{1-x})$ -Schicht mit nominell 11,5 % Bi konnte der Einfluss einer Intensitätsmittelung exemplarisch diskutiert und die Probendicken- und Konzentrations-Verteilung in Aufnahmen mit beiden Detektoren erfolgreich bestimmt werden. Die stets senkrecht zur Wachstumsrichtung bestimmte Standardabweichung bleibt auch innerhalb des gemischten Materials auf dem Niveau des binären GaAs-Materials, womit auf homogenes Wachstum geschlossen werden kann. Die quantitative Konzentrationsbestimmung des größeren Fremdatoms Bi gelang hier trotz sehr verschiedener Sensitivitäten und Winkelbereiche der beiden verwendeten Detektoren für verschiedene Größenordnungen der Probendicke. Die Anwendung auf die B- und N-haltigen Verbindungshalbleiter ist daher vielversprechend.

So deutlich größer die SDs in GaAs sind (verursacht durch B im Vergleich zu Bi), dominiert auch ihr Einfluss in der Evaluation verschiedener  $(B_xGa_{1-x})As$ -Schichten. Ohne Hinzunahme der SDs und der damit verknüpften Huang-Streuung würde der helle Kontrast in eine starke negative Konzentrationsverteilung resultieren. Durch ihre Berücksichtigung aber gelingt die Zuordnung des hellen Schicht-Kontrasts zu einem positiven B-Gehalt. Inhomogen wirkende Intensitätsverteilungen innerhalb der Schichten und in den binären Barrieren sind eher der Probenqualität zuzuschreiben, können aber mit der vorliegenden Methode beobachtet und quantifiziert werden. In der Aufnahme von B-haltigen Schichten drei verschiedener Konzentrationen mittels unterem Detektor ist es möglich, die unterschiedlichen Kontraste erfolgreich ihren nominellen Konzentrationen zuzuordnen. Die Standardabweichung ist dabei homogen über den gesamten Bildausschnitt, inklusive der Schichten gemischten Materials.

Erfolgreich gelingt auch die Bestimmung des N-Gehalts zweier Schichten mit nominell 0,7 %N und 3,5 %N. Wie bereits in den zuvor gezeigten Auswertungen ergibt sich auch hier eine relativ konstante Standardabweichung über die kompletten Aufnahmen, so dass kein Hinweis auf inhomogenes Schichtwachstum vorliegt. Die zweidimensionale Quantifizierung von Probendicke und Konzentration auf absoluter Intensitätsskala kann also erfolgreich gelingen und dabei relativ großflächig einen Eindruck der vorliegenden Proben-Homogenität in Dicke, Konzentration und Qualität vermitteln. Dies konnte hier für GaAs-basierte Verbindungshalbleiter mit den unterschiedlichen Fremdatomen Bi und B bzw. N durch ein unkorrigiertes JEM2200FS und zugehörige Simulationen gezeigt werden.

Sinnvolle weitere Schritte im Rahmen dieses Projekts sollten auf experimenteller Seite die Übertragung der Methode vom unkorrigierten (mit seinen stark unterschiedlichen Detektoren) zum doppelt korrigierten Marburger JEM2200FS sein. Dazu gehören

- die möglichst genaue Orientierung der Detektoren zur optischen Achse mitsamt einer Abschätzung der erreichbaren Genauigkeit,
- der Einfluss von Änderungen der gewählten Einstellungen von *Brightness* und *Contrast* auf die Quantifizierung und Finden von geeigneten Werten für das neu installierte, doppelt korrigierte JEM2200FS an der Uni Marburg,
- die Vermessung des aktiven Szintillators auf dem jeweiligen Detektor, der kleiner sein kann als durch die Abschattungsmethode bestimmt wurde.

Anhand des inhomogenen unteren Detektors im unkorrigierten JEM2200FS könnte durch geeignete Aufnahmen die Vorgehensweise bei der Normierung überprüft werden, da sich hier die durchschnittliche Intensität auf dem Detektor stark von der maximalen Intensität unterscheidet.

Auf Seiten der Simulationen wäre es hilfreich die rechnerische Relaxation der Superzellen durch einen massiv parallelisierten Programmcode wie *LAMMPS* zu implementieren und die Umgebung auf dem mittlerweile in Betrieb genommenen Computer-Cluster MaRC2 so

---

komfortabel wie möglich zu gestalten, damit *STEMsim* in der aktuellen verfügbaren Version *Revision48* produktiv genutzt werden kann.

Auf Basis der hier vorgestellten umfassenden Untersuchungen ternärer III/V-Verbindungshalbleiter kann dann der Schritt zu quaternären Materialkompositionen gegangen werden, deren Kontrast zur eindeutigen Auswertung der Konzentrationsverteilung durch eine weitere 2D-Information über die Komposition, z.B. aus der Analyse von Verspannung durch die Atomsäulenabstände, ergänzt werden muss. Das JEM2200FS wird durch die bereits gezeigten Ergebnisse und die daran anschließenden Schritte zu einem analytischen Elektronenmikroskop, in dem die HAADF-STEM-Methode durch Kombination mit Simulationsergebnissen bereits selbst zur orts aufgelösten Quantifizierung der Materialkomposition in technologisch relevanten Materialien wie III/V-Halbleiter-Heterostrukturen dienen kann.





## 9 Summary

The use of an annular dark field (ADF) detector for measuring electrons scattered in high angles (HAADF) by a usually thin crystalline specimen in a scanning transmission electron microscope (STEM) allows for observation of chemically sensitive intensity. Therefore, this HAADF-STEM method is also known as Z-contrast, since the measured intensity of atoms or atomic columns, illuminated by a convergent electron beam, is usually proportional to the mean atomic number  $Z$  of the material. This work aims for the quantitative characterization of various technologically relevant compound III/V semiconductors, on the basis of GaP or GaAs including dilute amounts of elements like Bismuth or Boron and Nitrogen, which had not been investigated systematically using this method before.

Simulations of the HAADF-intensity can be made in multislice (MS) algorithm considering either an undisturbed virtual crystal (VCA), only allowing thermal vibrations of atoms, or also taking into account static displacements (SDs). These are introduced by incorporation of atoms with different sizes into one crystal sublattice, like Bi, B and N in GaAs or As, B and N in GaP. Several different random configurations of crystal lattices containing such SDs in frozen phonons (FP) are used to give a reliable representation of the interacting specimen. It becomes apparent that the consideration of SDs is a key to understand the behaviour of such materials in HAADF-STEM.

By direct quantification of the measured intensities, instead of evaluating their ratio, one can achieve spatially resolved information on local thickness and composition. This is realized by comparison of results from experiment and simulation on an absolute intensity scale and requires knowledge of experimental parameters such as the electron probe semi-convergence angle and the angular range of the ADF-detector in a STEM like the JEM2200FS. Since the measured intensity depends on the efficiency of the detector scintillator, typically P or YAG:Ce, a direct scan of the detector is used to provide the detector sensitivity to account for in the simulations as well as the intensities of the background and the incident beam for corrected normalization of experimental intensities to the absolute scale of simulations.

For the two different ADF detectors in the uncorrected JEM2200FS microscope used in this work, such detector scans were achieved and evaluated for the needed factors. The lower ADF detector with inhomogeneous P as scintillator, used at a cameralelength of 8 cm, ranges from 24,2 mrad to 73 mrad, and the upper one with more homogeneous YAG:Ce from 43,3 mrad to 208 mrad at 60 cm cameralelength. Corresponding sensitivity curves were determined and used as weighting factor for scattering intensities, simulated in MS-FP approach in VCA and with SDs. Investigations of size and distribution of SDs show a marginal influence of As on the lattice of GaP but increasing effect by Bi in GaAs. According to that, only the latter case

shows significant changes in the HAADF-contrast to be expected, since a disturbed lattice qualifies less for channelling of the electron beam but produces additional popular Huang-scattering. The portion in Ga(BiAs)/GaAs contrast can reach up to one half for particular detector ranges.

The influence of that scattering further increases for B and N in GaP and GaAs which induce comparatively huge SDs generating Huang-scattering dominating the expectable ADF contrast quantitatively and qualitatively. Although the mean atomic number of the compound is further reduced by incorporating more of the light elements B or N, not only the contrast to the binary material but also the intensity itself increases due to Huang-scattering.

The GaAs-based materials were investigated using both ADF-detectors in the uncorrected JEM2200FS microscope and both thickness and composition were evaluated successfully. Taking the SDs in the crystalline structures properly into account allows for reliable estimation of the sample thickness in beam direction which is a key requirement for the interpretation of further intensity variations as changes of composition.

First the evaluation of Bi in GaAs succeeded on both detectors, ranging between completely different scattering angles, showing individual sensitivities. A sample containing three different layers of  $(\text{B}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ , investigated using the lower ADF-detector, showed brighter contrasts with higher B-concentrations, found in agreement with the nominal concentrations. Finally two different  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ -layers, exemplarily evaluated from an investigation using the upper ADF-detector, showed results consistent to the nominal compositions. Both structures showed evidence for a homogeneous growth of the compound materials.

# Literaturverzeichnis

- [1] Deutsche Bundesregierung, Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität, 2009.
- [2] H. J. Osten, Physik Journal **4**, 43 (2005).
- [3] P. Coge et al., International Technology Roadmap for Semiconductors, URL: <http://www.itrs.net/>.
- [4] S. Bailey und R. Raffaele, Space Solar Cells and Arrays, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, edited by A. Luque und S. Hegedus, chapter 10, pages 413–448, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [5] A. Crewe, J. Wall und J. Langmore, Science **168**, 1338 (1970).
- [6] S. J. Pennycook und L. A. Boatner, Nature **336**, 565 (1988).
- [7] S. J. Pennycook, Ultramicroscopy **30**, 58 (1989).
- [8] S. J. Pennycook, Ultramicroscopy , 1 (2012), DOI: 10.1016/j.ultramic.2012.05.005.
- [9] D. Häussler et al., *Cross-section STEM study of bonding concepts for solar cells*, Posterpräsentation, EMC 2012, 2012.
- [10] R. Huang und Y. Ikuhara, Current Opinion in Solid State and Materials Science **16**, 31 (2012), DOI: 10.1016/j.cossms.2011.08.002.
- [11] M. Matsushita et al., JEOL News **46**, 31 (2011).
- [12] D. O. Klenov und S. Stemmer, Ultramicroscopy **106**, 889 (2006), DOI: 10.1016/j.ultramic.2006.03.007.
- [13] T. Walther, Journal of Microscopy **221**, 137 (2006).
- [14] S. D. Findlay, D. O. Klenov, S. Stemmer und L. J. Allen, Materials Science and Technology **24**, 660 (2008), DOI: 10.1179/174328408X257315.
- [15] J. M. LeBeau und S. Stemmer, Ultramicroscopy **108**, 1653 (2008), DOI: 10.1016/j.ultramic.2008.07.001.
- [16] J. M. LeBeau, S. Findlay, L. Allen und S. Stemmer, Physical Review Letters **100**, 1 (2008), DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.206101.

- [17] J. M. LeBeau, S. D. Findlay, L. J. Allen und S. Stemmer, Nano letters **10**, 4405 (2010), DOI: 10.1021/nl102025s.
- [18] E. Carlino, Journal of Physics: Conference Series **209**, 012005 (2010), DOI: 10.1088/1742-6596/209/1/012005.
- [19] D. D. Perovic, a. Howie und C. J. Rossouw, Philosophical Magazine Letters **67**, 261 (1993), DOI: 10.1080/09500839308240938.
- [20] D. D. Perovic und A. Howie, Microscopy **52**, 353 (1994).
- [21] S. Hillyard und J. Silcox, Ultramicroscopy **58**, 6 (1995).
- [22] V. Grillo, E. Carlino und F. Glas, Physical Review B **77**, 1 (2008), DOI: 10.1103/PhysRevB.77.054103.
- [23] V. Grillo, Ultramicroscopy **109**, 1453 (2009), DOI: 10.1016/j.ultramic.2009.07.010.
- [24] D. B. Williams und C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*, Springer US, New York, 2 edition, 2009.
- [25] B. Fultz und J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer US, 3 edition, 2008.
- [26] A. Rosenauer, *Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures*, Springer, 1 edition, 2003.
- [27] S. J. Pennycook et al., Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences **367**, 3709 (2009), DOI: 10.1098/rsta.2009.0112.
- [28] International Union of Pure and Applied Chemistry, URL: <http://www.iupac.org/>.
- [29] R. Fritz, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur quantitativen Analyse an verdünnt stickstoffhaltigen III/V- Halbleiter- Heterostrukturen*, Diplomarbeit, Philipps Universität Marburg, 2008.
- [30] P. Keating, Physical Review **145**, 637 (1966), DOI: 10.1103/PhysRev.145.637.
- [31] I. Vurgaftman, J. R. Meyer und L. R. Ram-Mohan, Journal of Applied Physics **89**, 5815 (2001), DOI: 10.1063/1.1368156.
- [32] S. Q. Wang und H. Q. Ye, Physica Status Solidi (B) **240**, 45 (2003), DOI: 10.1002/pssb.200301861.
- [33] B. Kunert et al., Journal of Crystal Growth **315**, 28 (2011), DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.07.068.

- [34] S. P. Philipps et al., Present Status in the Development of III-V Multi-Junction Solar Cells, in *Next Generation of Photovoltaics*, edited by A. B. Cristóbal López, A. Martí Vega und A. Luque López, volume 165 of *Springer Series in Optical Sciences*, chapter 1, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [35] P. Hartel, H. Rose und C. Dinges, *Ultramicroscopy* **63**, 93 (1996), DOI: 10.1016/0304-3991(96)00020-4.
- [36] P. P. Ewald, *Annalen der Physik* **359**, 519 (1917), DOI: 10.1002/andp.19173592305.
- [37] W. L. Bragg, *The diffraction of X-rays by crystals*, Nobelpreisrede, 1922.
- [38] M. v. Laue, *Concerning the detection of X-ray interferences*, Nobelpreisrede, 1915.
- [39] K. Volz, O. Rubel, T. Torunski, S. D. Baranovskii und W. Stolz, *Applied Physics Letters* **88** (2006), DOI: 10.1063/1.2168503.
- [40] T. Wegele, *Quantifizierung der Zusammensetzung von verdünnt borhaltigen III / V-Halbleiterheterostrukturen mittels Transmissionselektronenmikroskopie*, Diplomarbeit, Philipps Universität Marburg, 2012.
- [41] C. Humphreys, *Reports on Progress in Physics* **42**, 1825 (1979).
- [42] D. Van Dyck, Image Calculations in High Resolution Electron Microscopy: Problems, Progress and Prospects, in *Advances in Electronics and Electron Physics*, edited by P. W. Hawkes, volume 65, chapter 10, pages 295–355, Antwerp, 1985.
- [43] Z. L. Wang, *Ultramicroscopy* **31**, 437 (1989).
- [44] E. J. Kirkland, *Advanced Computing in Electron Microscopy*, Springer US, Boston, MA, second edition, 2010.
- [45] L. J. Allen, S. D. Findlay, M. P. Oxley und C. J. Rossouw, *Ultramicroscopy* **96**, 47 (2003), DOI: 10.1016/S0304-3991(02)00380-7.
- [46] S. Pennycook und D. Jesson, *Ultramicroscopy* **37**, 14 (1991), DOI: 10.1016/0304-3991(91)90004-P.
- [47] A. Amali, P. Rez und J. M. Cowley, *Micron* **28**, 89 (1997), DOI: 10.1016/S0968-4328(97)00001-2.
- [48] P. Nellist, *Ultramicroscopy* **78**, 111 (1999), DOI: 10.1016/S0304-3991(99)00017-0.
- [49] S. D. Findlay, L. J. Allen, M. P. Oxley und C. J. Rossouw, *Ultramicroscopy* **96**, 65 (2003), DOI: 10.1016/S0304-3991(02)00380-7.
- [50] C. Allen, J. Woodall und J.-H. Jeon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 2655 (2011), DOI: 10.1016/j.solmat.2011.05.034.

- [51] K. Watanabe, E. Asano, T. Yamazaki, Y. Kikuchi und I. Hashimoto, *Ultramicroscopy* **102**, 13 (2004), DOI: 10.1016/j.ultramic.2004.08.001.
- [52] J. M. Cowley und A. F. Moodie, *Acta Crystallographica* **10**, 609 (1957), DOI: 10.1107/S0365110X57002194.
- [53] K. Ishizuka und N. Uyeda, *Acta Crystallographica Section A* **33**, 740 (1977), DOI: 10.1107/S0567739477001879.
- [54] P. A. Doyle und P. S. Turner, *Acta Crystallographica Section A* **24**, 390 (1968), DOI: 10.1107/S0567739468000756.
- [55] H. Yoshioka, *Journal of the Physical Society of Japan* **12**, 618 (1957), DOI: 10.1143/JPSJ.12.618.
- [56] P. Rez, *Acta Crystallographica Section A* **34**, 48 (1978), DOI: 10.1107/S0567739478000091.
- [57] L. J. Allen und C. J. Rossouw, *Physical Review B* **42**, 11644 (1990).
- [58] A. Weickenmeier und H. Kohl, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **47**, 590 (1991), DOI: 10.1107/S0108767391004804.
- [59] M. Schowalter, A. Rosenauer, J. T. Titantah und D. Lamoen, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **65**, 5 (2009), DOI: 10.1107/S0108767308031437.
- [60] M. Schowalter, A. Rosenauer und K. Volz, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **68**, 319 (2012), DOI: 10.1107/S0108767312002681.
- [61] D. a. Muller, B. Edwards, E. J. Kirkland und J. Silcox, *Ultramicroscopy* **86**, 371 (2001).
- [62] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 14. edition, 2006.
- [63] R. F. Loane, P. Xu und J. Silcox, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **47**, 267 (1991), DOI: 10.1107/S0108767391000375.
- [64] Z. L. Wang, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **54**, 460 (1998), DOI: 10.1107/S0108767398001457.
- [65] Z. L. Wang, *Micron* **34**, 141 (2003), DOI: 10.1016/S0968-4328(03)00024-6.
- [66] D. Van Dyck und M. Op de Beeck, *Ultramicroscopy* **64**, 99 (1996), DOI: 10.1016/0304-3991(96)00008-3.

- [67] J. Cowley und Y. Huang, Ultramicroscopy **40**, 171 (1992), DOI: 10.1016/0304-3991(92)90058-R.
- [68] K. Huang, Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and physical sciences **190**, 102 (1947).
- [69] Z. L. Wang, *Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging*, 1995.
- [70] M. Knoll und E. Ruska, Annalen der Physik **12**, 641 (1932).
- [71] E. Ruska, *The development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy*, Nobelpreisrede, 1986.
- [72] K. Urban, Physik Journal **6**, 37 (2007).
- [73] G. Dannen, 'Leo Szilard, the Inventor', URL: <http://www.dannen.com/budataalk.html>.
- [74] L. Szilard, *Mikroskop*, Patentnr. 965522, Deutsches Patentamt, 1931.
- [75] R. Rüdénberg, *Anordnung zur Beeinflussung des Verlaufs von Elektronenstrahlen durch elektrisch geladene Feldblenden*, Patentnr. 889660, Deutsches Patentamt, 1931.
- [76] R. Rüdénberg, *Anordnung zur vergrößerten Abbildung von Gegenständen mittels Elektronenstrahlen und mittels den Gang der Elektronenstrahlen beeinflussender elektrostatischer oder elektromagnetischer Felder*, Patentnr. 895635, Deutsches Patentamt, 1931.
- [77] S. J. Pennycook und M. Varela, Journal of electron microscopy **60 Suppl 1**, S213 (2011), DOI: 10.1093/jmicro/dfr030.
- [78] O. Scherzer, Zeitschrift für Physik **101**, 593 (1936), DOI: 10.1007/BF01349606.
- [79] O. Scherzer, Journal of Applied Physics **20**, 20 (1949), DOI: 10.1063/1.1698233.
- [80] G. Dupouy, Brit J Appl Phys **2**, 769 (1969).
- [81] G. Dupouy, Journal of Microscopy **97**, 3 (1973), DOI: 10.1111/j.1365-2818.1973.tb03757.x.
- [82] G. Kästner und U. Messerschmidt, JEOL News **34**, 24 (1999).
- [83] H. Rose, Physik Journal **8**, 61 (2009).
- [84] R. Erni, M. Rossell, C. Kisielowski und U. Dahmen, Physical Review Letters **102**, 1 (2009), DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.096101.
- [85] H. Rose, Science and Technology of Advanced Materials **9**, 014107 (2008), DOI: 10.1088/0031-8949/9/1/014107.

- [86] M. von Ardenne, Zeitschrift für Physik **108**, 553 (1938).
- [87] A. Crewe, Journal of Applied Physics **39**, 5861 (1968), DOI: 10.1063/1.1656079.
- [88] C. Colliex et al., Ultramicroscopy , 1 (2012), DOI: 10.1016/j.ultramic.2012.04.003.
- [89] JEOL Ltd., *JEM-2200FS Field Emission Electron Microscope*, Tokyo, Japan, 2004.
- [90] D. A. Muller, Nature materials **8**, 263 (2009), DOI: 10.1038/nmat2380.
- [91] D. Klenov, S. Findlay, L. Allen und S. Stemmer, Physical Review B **76**, 1 (2007), DOI: 10.1103/PhysRevB.76.014111.
- [92] Z. Yu, D. Muller und J. Silcox, Ultramicroscopy **108**, 494 (2008), DOI: 10.1016/j.ultramic.2007.08.007.
- [93] S. E. Maccagnano-Zacher, K. A. Mkhoyan, E. J. Kirkland und J. Silcox, Ultramicroscopy **108**, 718 (2008), DOI: 10.1016/j.ultramic.2007.11.003.
- [94] E. Kirkland und M. Thomas, Ultramicroscopy **62**, 79 (1996), DOI: 10.1016/0304-3991(95)00092-5.
- [95] Fishione, Model 3000, URL: [www.fischione.com](http://www.fischione.com).
- [96] Gatan, Gatan Model 806 - ADF Detector, URL: [www.gatan.com](http://www.gatan.com).
- [97] Scintillation Detectors, URL: [www.crytur.com](http://www.crytur.com).
- [98] A. Singhal, J. C. Yang und J. M. Gibson, Materials Research **67**, 191 (1997).
- [99] M. Hibino, K. Irie, R. Aufrata und P. Schauer, Journal of electron microscopy **41**, 453 (1992).
- [100] A. Ishikawa, C. Morita, M. Hibino und S. Maruse, Journal of Electron Microscopy **29**, 341 (1980).
- [101] R. Aufrata, P. Schauer, J. Kvapil und J. Kvapil, Scanning **5**, 91 (1983), DOI: 10.1002/sca.4950050204.
- [102] R. Aufrata, P. Schauer, J. Kvapil und J. Kvapil, Crystal Research and Technology **18**, 907 (1983), DOI: 10.1002/crat.2170180711.
- [103] P. Horodysky et al., *New Scintillator Materials for Electron Microscopy*, Posterpräsentation, Crytur Ltd., Turnov, Czech Republic, 2009.
- [104] Crytur, Scintillation Detectors for Electron Microscopy, URL: [www.crytur.com](http://www.crytur.com).



- [105] J. Mares et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **537**, 271 (2005), DOI: 10.1016/j.nima.2004.08.024.
- [106] P. Schauer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **269**, 2572 (2011), DOI: 10.1016/j.nimb.2011.07.013.
- [107] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, A. J. McGibbon und P. D. Nellist, **43**, 36 (1996).
- [108] V. Beck und A. V. Crewe, Ultramicroscopy **1**, 137 (1975).
- [109] A. Beyer, *Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Galliumphosphid auf Silizium*, Doktorarbeit, Philipps Universität Marburg, 2012.
- [110] S. J. Pennycook und D. E. Jesson, Acta metall. mater. **40**, S149 (1992).
- [111] E. Carlino und V. Grillo, Physical Review B **71**, 1 (2005), DOI: 10.1103/PhysRevB.71.235303.
- [112] A. Beyer et al., Journal of Applied Physics **109**, 083529 (2011), DOI: 10.1063/1.3567910.
- [113] J. A. Gupta et al., Journal of Crystal Growth **242**, 141 (2002).
- [114] J. Gupta, G. Sproule, X. Wu und Z. Wasilewski, Journal of Crystal Growth **291**, 86 (2006), DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.027.
- [115] M. Herrera et al., Physical Review B **80**, 1 (2009), DOI: 10.1103/PhysRevB.80.125211.
- [116] K. Watanabe, T. Yamazaki, I. Hashimoto und M. Shiojiri, Physical Review B **64**, 1 (2001), DOI: 10.1103/PhysRevB.64.115432.
- [117] P. A. Stadelmann, Ultramicroscopy **21**, 131 (1987).
- [118] P. A. Stadelmann, JEMS - EMS java version, URL: <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemswebsite/jems.html>.
- [119] K. Ishizuka, Ultramicroscopy **90**, 71 (2002).
- [120] V. Grillo, STEM\_CELL: a free software tool for (S)TEM analysis and simulation.
- [121] C. T. Koch, *Determination of Core Structure Periodicity and Point Defect Density Along Dislocations*, Doktorarbeit, Arizona State University, 2002.
- [122] A. Rosenauer und M. Schowalter, STEMSIM-a new software tool for simulation of STEM HAADF Z-contrast imaging, in *Springer Proceedings in Physics, Vol. 120*, edited by A. Cullis und P. Midgley, number 3, pages 169–172, 2007.

- [123] A. Rosenauer, STEMsim v28 - Documentation.
- [124] A. Rosenauer et al., Ultramicroscopy **109**, 1171 (2009), DOI: 10.1016/j.ultramic.2009.05.003.
- [125] MathWorks, MATLAB, URL: <http://www.mathworks.de/products/matlab/>.
- [126] G. E. Moore, Electronics **38** (1965).
- [127] J. Kepner, Parallel Programming with MatlabMPI, in *Proceedings of the High Performance Embedded Computing Workshop*, Lexington, MA, 2001, MIT Lincoln Laboratory, Lexington, MA.
- [128] C. Dwyer, Ultramicroscopy **110**, 195 (2010), DOI: 10.1016/j.ultramic.2009.11.009.
- [129] O. Rubel, I. Németh, W. Stolz und K. Volz, Physical Review B **78**, 1 (2008), DOI: 10.1103/PhysRevB.78.075207.
- [130] S. Plimpton, Journal of Computational Physics **117**, 1 (1995).
- [131] F. H. Stillinger und T. A. Weber, Physical Review B **31**, 5262 (1985).
- [132] T. Morimura, Journal of electron microscopy **59 Suppl 1**, S23 (2010), DOI: 10.1093/j-micro/dfq028.
- [133] E. J. Kirkland, *Image Simulation in TEM*, Kavli summer school, Cornell University, 2006.
- [134] H. E. P. D. Nellist, S. Lozano-Perez und D. Ozkaya, Journal of Physics: Conference Series **241**, 012067 (2010), DOI: 10.1088/1742-6596/241/1/012067.
- [135] H. Katz-Boon, C. J. Rossouw, C. Dwyer und J. Etheridge, Ultramicroscopy , 1 (2012), DOI: 10.1016/j.ultramic.2012.08.009.
- [136] National Semiconductor Cooperation, Application Note **236** (1980).
- [137] R. J. Marks II, *Introduction to Shannon Sampling and Interpolation Theory*, Springer, New, 1991.
- [138] T. Grieb et al., Journal of Physics: Conference Series **326**, 012033 (2011), DOI: 10.1088/1742-6596/326/1/012033.
- [139] R. McLeod, DM3 Import for Gatan Digital Micrograph, URL: <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/29351-dm3-import-for-gatan-digital-micrograph>.
- [140] T. Grieb et al., Ultramicroscopy **129**, 1 (2013), DOI: 10.1016/j.ultramic.2013.02.006.

- [141] P. Ludewig, *Einfluss von Sb-Surfactant beim epitaktischem Wachstum auf die optoelektronischen Eigenschaften von Ga(NAsP) Potentialfilmen*, Masterarbeit, Philipps Universität Marburg, 2010.
- [142] T. Torunski, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur quantitativen Analyse N-haltiger III/V-Halbleiterheterostrukturen*, Doktorarbeit, Philipps Universität Marburg, 2005.
- [143] I. Németh, *Transmission electron microscopic investigations of heteroepitaxial III/V semiconductor thin layer and quantum well structures*, Doktorarbeit, Philipps Universität Marburg, 2008.
- [144] T. Yamazaki, K. Watanabe, N. Nakanishi und I. Hashimoto, *Ultramicroscopy* **99**, 125 (2004), DOI: 10.1016/j.ultramic.2003.12.001.
- [145] T. Mehrrens, S. Bley, P. Venkata Satyam und A. Rosenauer, *Micron* , 1 (2012), DOI: 10.1016/j.micron.2012.03.008.
- [146] J. P. Benedict, R. Anderson, S. J. Klepeis und M. Chaker, *MRS Proceedings* **199** (1990), DOI: 10.1557/PROC-199-189.
- [147] PANalytical B.V., X'Pert Epitaxy.
- [148] S. Bagci, S. Duman, H. Tütüncü und G. Srivastava, *Physical Review B* **79**, 1 (2009), DOI: 10.1103/PhysRevB.79.125326.
- [149] A. Belabbes, A. Zaoui und M. Ferhat, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 415221 (2008), DOI: 10.1088/0953-8984/20/41/415221.
- [150] M. Ferhat und A. Zaoui, *Physical Review B* **73**, 1 (2006), DOI: 10.1103/PhysRevB.73.115107.
- [151] A. Tabata et al., *Applied Physics Letters* **74**, 362 (1999), DOI: 10.1063/1.123072.
- [152] K. Y. Ma, Z. M. Fang, R. M. Cohen und G. B. Stringfellow, *Journal of Applied Physics* **68**, 4586 (1990), DOI: 10.1063/1.346166.
- [153] M. Winter, *www.webelements.com*, Internetpräsenz, WebElements Ltd, UK, 2012.



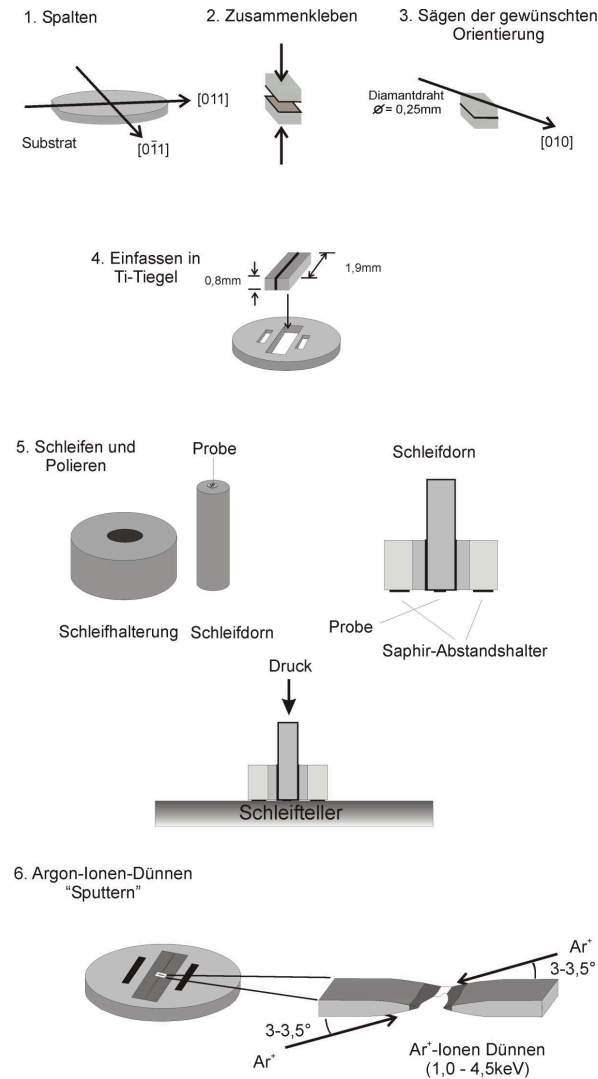
# Anhang

## A.1 Präparation elektronentransparenter Proben

Der Präparation geeigneter Querschnitts-Proben zur Untersuchung im TEM und STEM soll hier ein Abschnitt gewidmet sein. Beim Vergleich des Zeitaufwands ist bei der Präparation sogar mit mehr Arbeitsstunden zu rechnen als zur eigentlichen Vermessung einer Probe mittels etablierter Methoden. Da kristalline Proben aber annähernd zerstörungsfrei vermessen und sie dauerhaft und einfach lagerbar sind, können sie oft und mit verschiedensten analytischen Methoden neu untersucht werden. Es lohnt sich also einige Zeit zur sorgfältigen Probenpräparation aufzuwenden. Dabei kamen zur Präparation der Proben in dieser Arbeit im wesentlichen zwei verschiedene Methoden zur Anwendung: die klassische Herstellung einer Querschnittsprobe durch zunächst manuelles Dünnen und anschließendem Ionensputtern und, freundlicherweise durch Kollegen der AG Rosenauer in Bremen vorgenommen, die Herstellung einer Lamelle mittels fokussierten Ionenstrahls in einem REM (*dual-beam FIB*, engl. *focused ion beam*).

Die einzelnen Schritte der manuellen Präparationsmethode wurden durch vergangene Doktoranden- und Diplomanden-Generationen entwickelt, optimiert und erfolgreich verwendet [29, 40, 142, 143], wie sie in Abbildung A.1 dargestellt sind. Die Abfolge beginnt zunächst mit dem Herausspalten kleiner Stücke aus einem mittels MOVPE bewachsenen Wafers. Dieser spaltet im Falle von Zinkblende-Strukturen entlang einer der  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen. Beide Stücke werden mit einem speziell für Vakuum geeigneten Mehrkomponenten-Kleber (Gatan G1) verbunden, so dass die Oberflächen beider Stücke zueinander zeigen und nur ein kleiner Abstand von wenigen  $\mu\text{m}$  vorliegt. Aus diesem Stück werden mit einer Diamant-Säge einige kleinere Quader heraus gesägt, für eine Beobachtungsrichtung entlang einer der kubischen Kristallrichtungen nun in einem Winkel von  $45^\circ$ , mit den ungefähren Maßen  $0,8\text{ mm} \times 1,9\text{ mm}$ .

Ein solcher Quader wird anschließend so in einen Titan-Ring (3 mm Durchmesser) eingefasst und mit dem Komponentenkleber verklebt, dass man im Querschnitt die Klebekante sieht, entlang der die gewachsenen Schichten liegen. Dieser Ring wird mit Heißwachs auch einem Schleifdorn aufgebracht, der dann nacheinander über verschieden grobkörnige Schleifscheiben von beiden Seiten mechanisch auf etwa  $100\text{ }\mu\text{m}$  gedünnt und abschließend poliert wird. Das so entstandene dünne Probenscheibchen muss dann noch final bearbeitet werden in einem Gatan PIPS (engl. *precicion ion polishing system*), siehe Abbildung A.2(a), worin die Probe von oben und unten mit beschleunigten  $\text{Ar}^+$ -Ionen beschossen wird. Die Beschleunigungsspannung liegt zu Beginn bei 5 kV und wird schrittweise bis auf 1,7 kV gesenkt,



**Abbildung A.1:** Schrittweise Darstellung der konventionellen Präparation von elektronentransparenten Halbleiterkristall-Proben aus [29]. In mehreren Schritten wird die Probe gespalten, verklebt, gesägt und mechanisch gedünnt. Zuletzt erfolgt das Sputtern mittels Ar-Ionen in einem PIPS.

ebenso der Winkel, unter dem die  $\text{Ar}^+$ -Ionen auf die Probenoberfläche treffen. Durch diese Prozedur wird das Probenmaterial am Klebespalt entfernt, bis dort ein kleines Loch entsteht<sup>1</sup>, an dessen Rändern die Probe dann elektronentransparente Bereiche aufweist. Durch diese Bereiche, deren Dicke keilförmig vom Loch weg zunimmt, verlaufen auch die zur Untersuchung gedachten Schichten. Im TEM oder STEM sieht man demnach stichprobenartig jeweils einen kleinen Bereich von einigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser, was verglichen mit Features auf atomaren Skalen aber als Stichprobe groß genug ist.

<sup>1</sup>Es ist kritisch, diesen Zeitpunkt möglichst gut abzugleichen.

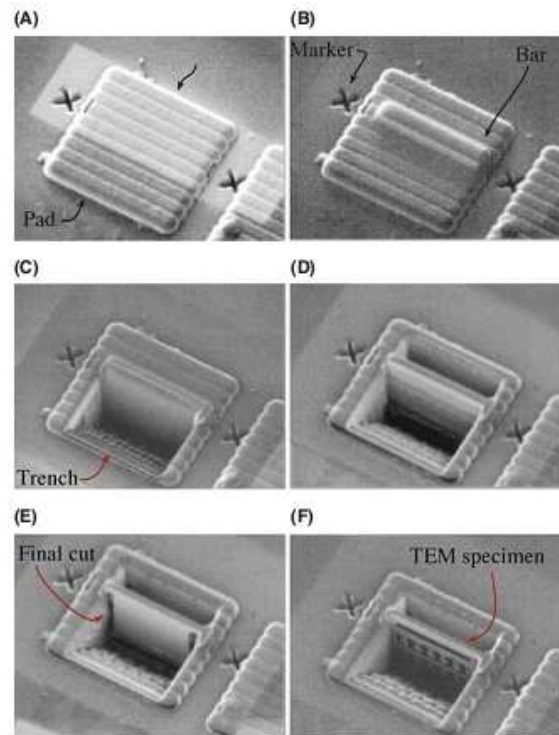


(a) Ansicht eines Gatan PIPS zur Ionendünnung von (S)TEM-Proben. (b) Ansicht eines Plasmacleaners von Fishione.

**Abbildung A.2:** Nützliche Geräte in einem Präparationslabor für moderne Elektronenmikroskopie. Ein PIPS dient zur finalen Ionendünnung des mechanisch vorgedünnten Probenkristalls. Die fertige Probe wird kurz vor jeder Messung im (S)TEM stets mittels Plasmacleaner von (hauptsächlich organischen) Verunreinigungen befreit.

Durch die schrittweise Reduktion von Auftreff-Winkel und Beschleunigungsspannung wird erreicht, dass Oberflächenrauigkeiten in der Nähe des Lochs ausgeglichen und evtl. beim Sputtern deponierte Materialreste wieder abgetragen werden. Dazu kommen auch Geräte in Frage, die speziell zur Elimination von oberflächennahen Verunreinigungen und Defekten gedacht sind, die durch den Beschuss mit hochenergetischen, schweren Ionen entstanden waren. Ionen mit Energien von lediglich 2000 eV bis zu 100 eV entfernen besonders effektiv amorphisiertes Probenmaterial und Vermischungen der Materialien dünner Schichten, ohne diese selbst zu induzieren. Besonders wichtig ist diese Dickenreduktion der amorphisierten Oberfläche bei sehr dünnen Proben, aber auch der Kontrast in der für diese Arbeit wichtigen HAADF-STEM-Methode wird durch amorphes Material auf der Oberfläche einer Si-Probe deutlich beeinflusst, ähnlich einem geänderten Defokuswert [144]. Es lohnt sich demnach, nach der Präparation mittels hochenergetischer Ionen noch niederenergetisch nachzubearbeiten, beispielsweise für TEM- und STEM-Kontrast gezeigt in [145]. Ebenfalls empfiehlt sich die Reinigung der Probenoberfläche kurz vor der Mikroskopie mittels Plasma in einem kommerziellen Plasmacleaner, wie dem Modell 1050 von Fishione in Abbildung A.2(b).

Während die oben beschriebene Präparationsmethode mit manuellem Schleifen (oder auch mehr automatisiert wie beschrieben in [146]) anschließende Ionenenergien von 2 keV bis 5 keV verwendet, wird besonders für STEM-Proben immer häufiger das Schneiden von FIB-Lamellen angewandt, wobei die Ionenenergien meist bis zu 30 keV betragen. Die einzelnen Schritte sind in den REM-Bildern der Abbildung A.3 dargestellt, die so einfach beobachtet



**Abbildung A.3:** Schrittweise Darstellung der Präparation einer (S)TEM-Lamelle mittels FIB aus [24].

werden können, da es sich bei einem FIB-Gerät meist um ein REM mit eingebauter Ionen-Sputteranlage handelt. Bei diesem Verfahren wird über dem interessanten Probenbereich (zwischen den X in Bildteil A) zuerst ein Barren aus Platin oder einem ähnlich schweren Material deponiert (Bildteil B). Daneben werden dann auf beiden Seiten stufenweise Treppen herausgeschnitten (Bildteile C und D) und das Probenstück wird unten und an den Seiten aus dem Material herausgetrennt (Bildteil E). Bevor es final herausgenommen und durch Materialdeponierung an einem Kupferring festgesputtert (oder auf einen Kohlenstoff-Film abgelegt) wird, erfolgt ein letzter Dünnungs- und Polierschritt durch Ionen geringerer Energie bis Elektronentransparenz erreicht und eine eventuelle Kontamination durch die Sputterionen entfernt ist (Bildteil F).

## A.2 Anmerkungen und Parameter zu den durchgeführten Simulationen

Die erfolgreichen Simulationen mittels STEMsim setzen zwei verschiedene Aspekte voraus. Einerseits müssen alle relevanten Parameter von Material und Mikroskop hinreichend genau bekannt sein, andererseits erfordert der Betrieb des Programm-Pakets ausreichende Hardware-Ressourcen und eine entsprechend konfigurierte Umgebung. Hier geht es nun zu-



nächst um Aspekte der Konfiguration, bevor anschließend auf die verwendeten Parameter eingegangen wird.

### A.2.1 STEMsim in der HPC-Umgebung von MaRC und MaRC2

An dieser Stelle sollen kurz einige praktische Aspekte der nötigen Umgebung für die Verwendung des STEMsim-Pakets zusammengefasst werden. Dabei geht es weniger um eine Schritt-für-Schritt Bedienungsanleitung des Programms, da diese mittlerweile in umfangreicher Form von Prof. Rosenauer und seinen Mitarbeitern zur Verfügung gestellt wird. Der Fokus soll eher auf die Umgebung des Programms gelegt werden, da dies teils erheblichen Aufwand bedeutet, wenn die vorhandene HPC-Umgebung deutlich von derjenigen des Entwickler-Teams abweicht.

Prinzipiell bietet *Mathworks* in der langen Reihe fertiger *Toolboxen* für den Freund des parallelen Rechnens auch die *Parallel Computing Toolbox* (PCT) und die *Matlab Distributed Computing Engine* (MDCE) an. Erstere wird dabei lokal installiert und bringt Befehle zur parallelen Ausführung von Matlab-Code mit. Dies kann entweder lokal innerhalb einer Multicore-CPU geschehen (*Job Manager*-Einstellung: lokal), oder aber auch aus der Ferne, *remote*, auf einer Workstation oder einem Cluster, wo eine entsprechende Zahl von MDCE-Lizenzen installiert sein muss. Hierfür liefert Mathworks eine Reihe fertiger Skript-Pakete mit, die nach einigen Modifikationen mit den unterschiedlichsten Job-Manager-Systemen arbeiten können, die die Jobs dann zu gegebenem Zeitpunkt an entsprechende MDCE-Instanzen weitergeben. Diese Job-Manager-Systeme oder auch *Scheduler* regeln innerhalb eines HPC-Clusters die Reihenfolge der Jobs und die dafür nötige Verteilung der Ressourcen wie Anzahl benötigter Cores, Lizenzen, Arbeitsspeicher und Laufzeit. Allerdings liegt der Schwerpunkt des Supports durch Mathworks hier deutlich auf kommerziellen Scheduler-Produkten, die sich nicht alle Universitäten oder Institute leisten können oder wollen. Da sich ab einer gewissen Größe und Vielfalt der Nutzergruppe aber ein HPC-Cluster nicht mehr effizient nutzen lässt ohne einen Scheduler, bleibt als Alternative in der Regel einer der freien Scheduler wie die *Sun Grid Engine* oder *torque* in seiner freien Version. Die Kommunikation von Matlab durch die PCT zu einem solchen Scheduler ist aber nicht mehr ganz so einfach zu organisieren. Und MDCE-Lizenzen sind neben dem Scheduler ebenfalls ein jährlicher Kostenpunkt, den es im Betrieb eines HPC-Systems zu beachten gibt.

STEMsim wurde in einer HPC-Umgebung ohne Scheduler und ohne MDCE-Lizenzen entworfen. Stattdessen wurde die Parallelisierung mithilfe eines freien Skript-Pakets, MatMPI, umgesetzt. Zugrunde liegender Standard ist das *Message Passing Interface*, worüber die beteiligten Prozesse Nachrichten austauschen können. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Prozesse innerhalb einer oder auf verschiedenen CPU verteilt sind. Die Tatsache, dass alle Prozesse gemeinsam zu Beginn gestartet werden, ist in STEMsim ein wenig zum Nachteil gewachsen, da in der für diese Arbeit verwendeten Version zunächst alle beteiligten *Worker* gestartet werden, von denen dann aber sehr lange Zeit  $t_{relax}$  (12 h bis 24 h) zunächst nur ein einziger mit den Vorarbeiten (Aufbau und Relaxation der Superzelle) beschäftigt ist. Hier

liegt sicher noch Entwicklungspotential, das heißt entweder hin zu einem späteren Start der parallelen MPI-Phase oder aber hin zu einer parallelisierten Version des Relaxationsprozesses, beispielsweise mit dem LAMMPS-Paket. Beide Schritte würden immens zur effizienten Nutzung der Ressourcen während der Gesamtlaufzeit beitragen.

$$t_{relax} \leq 24h \quad (A.1)$$

Der Vorgang der Superezellen-Relaxation lässt sich durch Parallelisierung enorm beschleunigen. Im Falle einer schnelleren Taktfrequenz der arbeitenden CPU könnte natürlich auch Laufzeit gewonnen werden. Hier liegen CPUs des alten und neuen MaRC-Clusters aber nicht sehr weit auseinander, da der Fokus hier durchaus auf Energieeffizienz gelegt wurde statt auf maximale CPU-Power. Eine Parallelisierung bringt hier schnell und einfach sehr viel Beschleunigung. Zur erwähnten Dauer für die nicht-parallelisierte Relaxation der Superezelle kommt anschließend die eigentliche Simulation der transmittierten Wellenfunktion durch die Superezelle mittels Multislice-Algorithmus. Hier liegen die Rechenzeiten erfahrungsgemäß bei etwa  $t_{MS} = 8\text{min}$  bis  $t_{MS} = 10\text{min}$  für die Berechnung der Transmission und Propagation durch etwa 350 slices (200 nm) an einer einzigen Strahlposition. Dies gilt wohlgermerkt für eine einzige Kristall-Konfiguration, von denen jedoch zumindest  $N_{FP} = 4$  bis  $N_{FP} = 8$  verschiedene berechnet werden sollten, um eine zuverlässige Aussage treffen zu können. Dies ergibt also für eine Strahlposition:

$$t_{beamPos} \leq N_{FP} \times t_{MS} \approx 80\text{min} \quad (A.2)$$

Die Dauer der Berechnung einer einzelnen Strahlposition ist zu multiplizieren mit der Zahl der zu berechnenden Positionen  $N_{beamPos}$ . Hier haben sich auf einer Einheitszellen-Kantenlänge von etwa 0,5 nm etwa 20 Positionen bewährt, um ein vernünftiges Bild der Einheitszelle zu erhalten. Der so entstehende Faktor von  $N_{beamPos} = 400$  einzelnen Strahlpositionen wird durch Parallelisierung massiv verringert. Die simulierte Transmission/Propagation des Elektronenstrahls an einer Position der Probe geschieht vollständig unabhängig von den anderen Strahlpositionen, da sie im Experiment nacheinander stattfinden. Würde man über insgesamt  $N_{worker} = 400$  Worker verfügen können, so ergäbe sich in der Summe nur eine Laufzeit von etwa  $t_{calc} = 80\text{min}$ , da in diesem Fall alle Positionen parallel simuliert werden. Praktisch sind die Ressourcen des Clusters jedoch begrenzt und es gibt auch andere Nutzer, die ihre Jobs in die Warteschlange (*Queue*) schicken. Eine Zahl von  $N_{worker} = 16$  bis  $N_{worker} = 32$  hat sich als praktikabel erwiesen, damit die Laufzeit nicht zu lang wird und andererseits aber auch nicht die Wartezeit  $t_{wait}$  in der Queue Überhand gewinnt. Anhand der benötigten Ressourcen, wie Arbeitsspeicher, Laufzeit und Anzahl benötigter Cluster-Knoten, entscheidet nämlich der Scheduler, wann welcher Job an der Reihe ist gestartet zu werden. Eine Zahl von  $N_{worker} = 16$  entspricht in MaRC immerhin 4 kompletten Knoten des Clus-

ters. Darauf muss man als User üblicherweise zwischen  $t_{wait} = 2\text{h}$  und  $t_{wait} = 48\text{h}$  warten, je nach Auslastung des Systems durch andere User.

$$t_{config} \approx t_{wait} + t_{relax} + \frac{t_{beamPos} \times N_{beamPos}}{N_{worker}} \quad (\text{A.3})$$

Eine Zahl von  $N_{worker} = 16$  kann also die Rechenzeit  $t_{config}$  von  $400 \times 80\text{min} \approx 22\text{d}$  reduzieren auf etwa 36 h. Nimmt man die Zeit für Superzellen-Relaxation hinzu ergeben sich etwa 2 d Rechenzeit. Und dies gilt nun für jede der  $N_C$  zu berechnenden Konzentrationen eines Materialsystems. Sollen die Schritte zumindest 2% klein sein und bis zu 10% reichen, sind von vornherein bereits mehr als  $t_{total} = 10\text{d}$  Rechenzeit nötig, wenn man nicht mehrere parallelisierte Jobs durch die Queue in freien Cluster-Bereichen starten lassen kann. Es ergibt sich insgesamt der Zusammenhang:

$$t_{total} \approx N_C \left( t_{wait}(t_{total}) + t_{relax} + \frac{N_{FP} \times t_{MS} \times N_{beamPos}}{N_{worker}} \right), \quad (\text{A.4})$$

wobei die Wartezeit eine Funktion der vermutlichen Gesamtlaufzeit sowie weiterer Ressourcen ist.

### A.2.2 Zugrunde liegende Material-Parameter zur Simulation

Für die durchgeführten Simulationen der elektronenmikroskopischen Abbildung wurden eine Reihe materialspezifischer Parameter verwendet. Erste relevante Größe ist die Position jedes Atoms innerhalb des Kristalls. Über die kompositionsabhängige voll relaxierte kubische Gitterkonstante wird dem Simulationsprogramm mitgeteilt, wie es die Superzelle aus Atomen aufzubauen, welche Abstände es zwischen den Potentialen anzunehmen hat. Die Werte von mehrkomponentigen Materialien werden mittels Vegard'schem Gesetz (siehe Gleichung 2.4) aus den Werten binärer Materialien berechnet, die in der folgenden Tabelle A.1 gesammelt dargestellt sind. Wenn immer möglich wurden hier experimentell bestimmte Werte vorgezogen und die Verwendung zu vieler verschiedener Datenquellen vermieden. Außerdem sind die Debye-Parameter der verschiedenen Atome relevant, wodurch ihre temperaturabhängige Bewegung im Atomverbund des Kristalls gegeben ist. Diese wurden ebenso mittels Vegard'schem Gesetz berücksichtigt.

Nicht direkt als Eingabe-Parameter verwendet wurden die Elektronegativität, sowie der kovalente Radius der relevanten Atomsorten. Zum näheren Verständnis kann ein Blick in die Tabelle A.2 jedoch hilfreich sein, denn hier zeichnen sich insbesondere B und N durch vergleichsweise kleine kovalente Radien und speziell N darüber hinaus durch eine sehr hohe Elektronegativität aus. Die verzerrende Wirkung der verschiedenen Atomsorten auf die Atombindungen und -positionen innerhalb des zuvor ungestörten binären Kristallgitters wird auf diese Weise untermauert.

Binärkristall	B (1. Atom- sorte) [ $\text{\AA}^2$ ]	B (2. Atom- sorte) [ $\text{\AA}^2$ ]	B (Durch- schnittswert) [ $\text{\AA}^2$ ]	kubische Gitter- konstante [ $\text{\AA}$ ]
CC	0.1438	0.1438	0.1438	3.5668 [147]
SiSi	0.5217	0.5217	0.5217	5.431 [147]
GeGe	0.6688	0.6688	0.6688	5.6577 [147]
BN	0.1774	0.1502	0.1638	3.6157
BP	0.2928	0.2216	0.2572	4.498
BAs	0.3384	0.2401	0.28925	4.7373
BSb	0.4295	0.3134	0.3715	5.24 [148]
BBi	0.5382	0.4023	0.4703	5.371 [149]
AlN	0.2338	0.2615	0.2477	4.38
AlP	0.6032	0.5415	0.5723	5.4672
AlAs	0.6869	0.5979	0.6424	5.6611
AlSb	0.9404	0.8235	0.8820	6.1355
AlBi	1.2325	1.0784	1.1555	6.46
GaN	0.2504	0.2900	0.2702	4.52
GaP	0.5658	0.5021	0.5339	5.4505
GaAs	0.7179	0.6100	0.6640	5.65325
GaSb	0.9870	0.8411	0.9141	6.096
GaBi	1.4383	1.2011	1.3197	6.33 [150]
InN	0.3920	0.4421	0.4171	4.97 [151]
InP	0.7961	0.6994	0.7478	5.87
InAs	1.0462	0.8863	0.9663	6.0583
InSb	1.3918	1.1795	1.2857	6.48
InBi	2.0387	1.6659	1.8523	7.024 [152]

**Tabelle A.1:** Die Werte der mittleren thermischen Verschiebung  $\overline{u^2}$  stecken in den hier gelisteten Debye-Parametern  $B = 8\pi^2\overline{u^2}$  der einzelnen Atomsorten. Einheit ist  $\text{\AA}^2$ , berechnet durch Fit aus Ergebnissen von DFT-Rechnungen [59, 60]. Die kubischen Gitterkonstanten sind [31, 32] entnommen, soweit nicht anders bezeichnet.

Element	Z	Elektronegativität	kovalenter Radius in Å
B - Bor	5	2,04	0,82
N - Stickstoff	7	3,04	0,75
Al - Aluminium	13	1,61	1,13
P - Phosphor	15	2,19	1,06
Ga - Gallium	31	1,81	1,26
As - Arsen	33	2,18	1,19
In - Indium	49	1,78	1,44
Sb - Antimon	51	2,05	1,38
Bi - Bismut	83	2,02	1,46

**Tabelle A.2:** Kovalente Radien und Elektronegativitäten (nach Pauling) der Gruppe-III- und Gruppe-V-Atome, nach [153].

## A.3 Quellcode wichtiger Skripte

Für die Simulationen und deren Auswertung wurden im Rahmen der Arbeit etliche eigene Skripte verfasst. Die wichtigsten sollen hier mit ihrem Quellcode gezeigt werden, um eine spätere Nachvollziehbarkeit zu gewährleisten. Daneben werden auch hilfreiche, grundlegende Skripte gezeigt, deren Entwicklung prinzipiell auch schnell selbst nachvollzogen werden kann.

### A.3.1 Berechnung der relativistischen Elektronen-Wellenlänge

```
function [ lambda ] = wavelength( V )
%wavelength(V) calculates you the relativistic wavelength of
%an electron for a acceleration voltage V in Volts
e=1.602*10^-19;
m0=9.10938*10^-31;
h=6.62607*10^-34;
c=299792458;
lambda=h/(2*m0*e*V*(1+(e*V/(2*m0*c^2))))^(1/2);
end
```

### A.3.2 Berechnung der Elektronen-Wellenlänge mit Faustregel

```
function [ lambda ] = wavebythumb( V )
%wavebythumb calculated electron wavelength by thumbrule
lambda_thumb=sqrt(1.5/V)*10^(-9);
```

```
lambda=lambda_thumb;  
end
```

### A.3.3 Quantifizierung der SDs

In Kapitel 5 wurde die Größenverteilung der SDs (statischen Verschiebungen) von Kristallatomen diskutiert. Ihre Berechnung erfolgte nach [129]. Zur Quantifizierung der SDs aus der Kristalldatei der relaxierten Superzelle wurde, bevor die Gauss-artigen thermischen Verschiebungen einberechnet wurden, der folgende Code verwendet, hier verkürzt für die Atomsorte B:

```
function [output_arg] = measure_SDs_04(filenam, matsys, elem)  
% Called automatically in result folder of STEMsim calculation  
% Counting atoms in step1_2 file or step1_2_SAD file.  
% Calculating concentration of  
% concentrations(:,1)=[ 5, 7,13,14,15,31,33,49,51,81,83];  
% concentrations(:,2)=[ B, N,Al,Si, P,Ga,As,In,Sb,Tl,Bi];  
  
S = load('-mat',filenam);  
max = length(S.atom);  
  
h = zeros(max,9); % SDs_all infos collected in h  
  
count_B = 0; % counter definition  
  
% here starts running through all atoms in crystal  
for i = 1:max  
    h(i,2) = S.atom(i).pos(1); % Atomposition x [supercell dim]  
    h(i,3) = S.atom(i).pos(2); % Atomposition y [supercell dim]  
    h(i,4) = S.atom(i).pos(3); % Atomposition z [supercell dim]  
    h(i,5) = S.atom(i).SAD(1)*S.a(1); % in meters  
    h(i,6) = S.atom(i).SAD(2)*S.a(2);  
    h(i,7) = S.atom(i).SAD(3)*S.a(3);  
    % and finally the size of the total displacement  
    h(i,8) = (sqrt((h(i,5))^2+(h(i,6))^2+(h(i,7))^2))*10^15; % fm  
  
    atomsort = S.atom(i).mat;  
    switch atomsort
```

```

        case { 'B ' }
            h(i,1) = 5;
            count_B = count_B+1;
            % save which number of this sort was found:
            h(i,9) = count_B;
        otherwise
            h(i,1) = 0;
        end
    end
end

SDs_B = sort(h(find( h(:,1) == 5 ),8));
tmp_SD = sort(round(h(:,8))); % rounding to full fm, sort by size
tmp_max = tmp_SD(length(tmp_SD));
x_SDs_fm = 1:1:ceil(tmp_max); % long vector due to fm-steps

% define bins of picometer size:
nbox = ceil(length(x_SDs_fm)/1000);
% maximum static displacement in unit of pm instead of fm
max_SD = ceil(tmp_max/1000);

for j = 1:nbox
    x_SDs(j,1) = max_SD/nbox*j; % one 'x-axis'
    n_SDs_B(j,1) = x_SDs(j,1);
    n_SDs_B(j,2) = (length(find( max_SD/nbox*(j-1) < SDs_B/1000 &...
        SDs_B/1000 <= max_SD/nbox*j )))/max;
end

% add additional zeros to n_SDs_X if length<100
if length(n_SDs_B)<100
    for i = (length(n_SDs_B)+1):1:100
        n_SDs_B(i,1) = i;
        n_SDs_B(i,2) = 0;
    end
end

if count_B~=0
    save -ascii SDs_B_histogram_data.txt n_SDs_B
end

```

```
save -ascii atom_pos_disp_SDsize_nsort.txt h

if matsys
    if elem==5
        output_arg = n_SDs_B(:,2);
    end
end

end

end
```

#### A.3.4 Nachträgliche Gewichtung der simulierten Streuung mit individueller Sensitivität

Aufgrund der langen Simulationszeiten in FP-Näherung und der Untersuchungen mit verschiedensten Sensitivitätskurven wurde das folgende Programm geschrieben, um die ungewichtete, winkelabhängige Streuintensität umrechnen und gewichten zu können.

```
function [table] = recalc_step4_1_V_auto4(fname)
% RF 2011_10
% this is based on the series of recalc_*.m programs and used in
% the script folder_scan_2_change_angular_range_*.m, which does
% the iteration through a list of subfolders contained in a
% certain topLevelFolder.

% sensitivity to use
filnam = { '...\sensitivity.txt' };
% filename to save
sennam = { 'sensitivityname' };

for klist = 1:length(filnam)

%% check if file-extension already exists
check = dir(strcat('*',sennam{klist},'*'));

% now go on only if check is an empty list of files containing
% content of sennam in the files name
if isempty(check)==1
```



```

%% first open old step4_1.dat file which needs new sensitivity
% the original struct (big file , containing all HA_radial but
% wrong images) this original is called M
% later a temporary struct will be introduced: RF
% all needed stuff will be collected into a final struct: FS
[M,RF] = Load_AreaScan_auto (fname);

%% find and calculate right sensitivity curve
% load valid sensitivity curve
disp('loading valid sensitivity curve')
newsen = load('-ascii ',filnam{klist});
newsen(:,1) = newsen(:,1)/1000;

%% some predefinitions and comparisons from sensitivity to
% calculated and used angle range in simulations
disp('Doing predefinitions and comparisons')
% check where we start and end to sum up the intensity
sen_range_start = newsen(1,1);
sen_range_end = newsen(length(newsen),1);
% load x-axis of HA_radial which is valid for all
% confs, slices and pixels
scatt_range = M.conf(1).slice(2).HA_radial(1,1).val(1,:);

% find sen_range_start and sen_range_end in scatt_range
same_range_ind = find(scatt_range>sen_range_start & ...
    scatt_range<sen_range_end);
same_range_ind_new = [(min(same_range_ind)-1), ...
    same_range_ind, (max(same_range_ind)+1)];

% interpolate sensitivity to angle axis values of scattering

% introduce scatt_val which later gets individual scattering
scatt_val = zeros(length(same_range_ind_new),1);

%% multiply sensitivity onto scattering intensities
disp('Starting the big loop for pixel intensity')

```

```
% go through all configurations:
for c1 = 1:RF.noc
    % go through all slices:
    % AND START WITH t=2 BECAUSE FOR 1 THERE ARE NO VALUES...
    for t = 2:RF.t
        % predefine image after each slice as zeros
        RF.slice(t).image = zeros(RF.len1,RF.len2);
        % go through all pixels in x:
        for x = 1:RF.len1
            % go through all pixels in y:
            for y = 1:RF.len2
                % all the values of scattering intensity in this
                % beam position, thickness and configuration
                % which hit the used detector range contained
                % in sensitivity filnam
                scatt_val = ...
M.conf(c1).slice(t).HA_radial(x,y).val(2,same_range_ind_new);
                intscatt = ...
                interp1(scatt_range(same_range_ind_new),scatt_val,newsen(:,1));
                fsum = 0;

                k = 1;
                for i = 1:(length(newsen)-1)
                    if newsen(i,1) <= ...
scatt_range(same_range_ind_new(k+1))
                        %old_scatt_range_interval=
                        osri = scatt_range(same_range_ind_new(k+1))-...
scatt_range(same_range_ind_new(k));
                    else
                        k = k+1;
                        osri = scatt_range(same_range_ind_new(k+1))-...
scatt_range(same_range_ind_new(k));
                    end
                    fsum = fsum+intscatt(i)*...
                (newsen(i+1,1)-newsen(i,1))/(osri);
                end
                % now calculate intensity in pixel (x,y)
                % sum is pixel intensity in c1,t,x and y.
                RF.conf(c1).slice(t).image(x,y) = fsum;
            end
        end
    end
end
```

```

                end
            end
        end
    end
    %% now build averaged RF.slice.image, averaged over confs
    % so obviously not in every conf-loop...
    disp('Averaging the .conf-dependend intensities in .slice.image')

    for t = 2:RF.t
        % pre-define whole image=0 before first loop here ?
        RF.slice(t).image = zeros(RF.len1,RF.len2);

        for x = 1:RF.len1
            for y = 1:RF.len2
                for c1 = 1:RF.noc
                    RF.slice(t).image(x,y) = RF.slice(t).image(x,y)+...
                        RF.conf(c1).slice(t).image(x,y);
                end
                % make it average and divide by RF.noc
                RF.slice(t).image(x,y) = RF.slice(t).image(x,y)/RF.noc;
            end
        end
    end

    %% build RF.image, averaged over confs
    RF.image = RF.slice(RF.t).image;

    %% reconstruct the further fields of the final struct
    % in order to get a valid step4_1 and to use further
    % functions for building c-t-matrix and so on
    % but dont take all the data again
    disp('Copying the relevant fields from RF to FS')
    % copy image from temporary RF to final FS
    FS.image = RF.image;
    % copy SP from temporary RF to final FS
    FS.SP = RF.SP;
    % copy slice from temporary RF to final FS
    FS.slice = RF.slice;
    % copy conf.atomconf from temporary RF to final FS as well

```

```
% as conf.slice
[FS.conf(1:numel(RF.conf)).atomconf] = RF.conf.atomconf;

%% save struct with all new values into new step4_1 file.
% check if all fields of the final struct FS get the right
% names and content like SC_new.atom=STEM.atom;
disp('Saving the final struct FS:')

fname = sprintf('%s_%s.dat',RF.fname,sennam{klist});
save(fname,'-struct','FS');
clear FS fname RF
disp('Saving the final struct FS - FINISHED')
disp('    ;-)    ')
disp('THANK YOU VERY MUCH')

else
    disp('file already exists')
end
end

function [M,RF] = Load_AreaScan_auto (fname)
% load original struct into M
M = load('-mat',fname);
% introduce further helping fields in temporary struct RF
RF.noc = length(M.conf);
RF.t = length(M.slice);
RF.len1 = length(M.image(:,1));
RF.len2 = length(M.image(1,:));
% also keep in mind the path and name of old struct M
RF.fname = fname;
% and keep the Simulation Parameters with .SP !!!
RF.SP = M.SP;
[RF.conf(1:numel(M.conf)).atomconf] = M.conf.atomconf;
```





# Danksagung

In den Jahren meiner Promotion entwickelte sich eine lange Liste von Menschen, denen ich für ihren Beitrag zur vorliegenden Dissertation danken möchte.

Für die Möglichkeit zur Promotion in ihrer Arbeitsgruppe danke ich Frau Prof. Dr. Kerstin Volz, die mich nach meiner Diplomarbeit für diese herausfordernde neue Fragestellung begeistern konnte. Danke für die kritischen Rückfragen und konstruktiven Vorschläge sowie die zahlreichen sehr interessanten und lehrreichen Dienstreisen im In- und Ausland.

Prof. Dr. Heinz Jänsch danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Prof. Dr. Kerstin Volz und Dr. habil. Wolfgang Stolz möchte ich mich für die Aufnahme in das von ihnen geleitete Forschungs- und Arbeitsumfeld im Struktur- & Technologie-Forschungslabor STRL im WZMW bedanken und die professionelle Leitung, die eine so große und vielseitige Gruppe erfordert.

Für die finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums während meiner Promotion danke ich Prof. Dr. Florian Gebhard, Leiter des Europäischen Graduiertenkollegs „Electron-electron interactions in solids“ (DFG-GRK 790) der Universitäten Marburg und Budapest.

Prof. Dr. Andreas Rosenauer, Leiter der AG Elektronenmikroskopie am Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen und Hauptautor des Software-Pakets *STEMsim*, danke ich für die zur Verfügung gestellten MATLAB-Skripte, die ich nicht neu erfinden musste, und die ab und an notwendigen wissenschaftlichen Hintergrund-Infos dazu. Ihm und seinen Mitarbeitern Dr. Knut Müller, Dr. Marco Schowalter, Thorsten Mehrrens und zu guter Letzt noch Tim Grieb danke ich für alle Hilfestellungen per Telefon und VNC und die immer gute Zeit in Bremen, Oxford, Rio, Kiel und Cambridge.

Den lieben Kollegen der AG Kristallographie an der HU Berlin, namentlich Dr. Ines Häusler, Dr. Anna Mogilatenko und Dr. Holm Kirmse, möchte ich für ihre gute experimentelle Arbeit in Adlershof und ihre Unterstützung beim Verständnis des unkorrigierten JEM2200FS sehr herzlich danken. Ich hoffe diese Arbeit kann Euch hilfreich sein.

---

Für seine geduldige Unterstützung auf dem Marburger Rechencluster MaRC danke ich Dr. Thomas Gebhardt, Abteilungsleiter Zentrale Systeme im HRZ der Uni Marburg.

Meinen Kollegen der TEM/STEM-Mafia danke ich für viele gute Stunden am Mikroskop und auch fernab davon, für klärende Brainstormings, helfende Handgriffe, nützliche Fragen und dumme Sprüche: (in der Reihenfolge ihres Auftretens) Dr. Igor Németh, Dr. Timothy Adams, Vivien Voßbürger, Dr. Andreas Beyer, Benedikt Haas, Tatjana Wegele, Nickelalloy Knaub und die Vegi-Queen Dr. Katharina I. Gries. Bedanken für Eure Beiträge und Kommentare zu meiner Arbeit möchte ich mich!

Unersetzlich für das drumherum im Labor- und Büro-Alltag sind die Technik-Spezialisten Celina Becker, Michael Hellwig, Thomas Ochs und Stefan Reinhard, sowie die Verwaltungsspezialisten Isabelle Kimmel und Elke Vaupel und natürlich der Linux-Spezialist Martin Zimprich. Danke für Eure Unterstützung!

Die Liste aller Kolleginnen und Kollegen, denen ich in den vergangenen Jahren im ehemaligen CTL und im heutigen STRL begegnet bin, ist lang und entsprechend groß die Gefahr, dabei wichtige Mitstreiter zu übersehen. Ich danke allen für das gute Klima, das Lächeln an der Kaffeemaschine, den Gruß auf dem Flur, gemeinsame Mittagspausen, den Kaffee auf dem sonnigen Dach und auch das ein oder andere Feierabend-Bier. Katharina Werner und vor allem Jens Ohlmann werden mir aber besonders als angenehme, verständnisvolle und unterhaltsame Büro-Kollegen in Erinnerung bleiben.

Meine Freunde aus dem Studium und aus der Zeit davor haben in den letzten Jahren durchaus bemerken müssen, dass es hoch und runter ging mit meiner Motivation zu Telefonaten und Besuchen an den neuen Wirkungsstätten. Ich bitte um Nachsicht und freue mich nach wie vor über Eure Hinweise und Eure Geduld mit mir. Und ich freue mich auf die kommenden Jahre und Jahrzehnte mit Euch.

Die persönlichen Grundlagen zu meinem Studium und meinem bisherigen Werdegang wurden geprägt durch meine Eltern, meine beiden Brüder und auch meine restliche große Familie. Danke Euch für die Motivation, die Ablenkung, die Geduld, das Interesse und Euren Glauben an meinen Weg.

Die Jahre meiner Promotion prägten mich und mein Leben unwiderruflich. Auf wundervolle Art und Weise tut dies auch meine Freundin Małgorzata, bei der ich mich ganz herzlich für all die schöne Zeit und die unterstützende Begleitung bedanken möchte!







# Wissenschaftlicher Werdegang

Diese Seiten (Wissenschaftlicher Werdegang) enthalten persönliche Daten. Sie sind deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.